

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/096326 A1

(51) 国際特許分類⁷: **H01F 7/02**, B22F 3/24, H01F 41/02

特願2005-101835 2005 年3 月31 日 (31.03.2005) JP
特願2005-102487 2005 年3 月31 日 (31.03.2005) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006404

(22) 国際出願日: 2005 年3 月31 日 (31.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-103913 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-167693 2004 年6 月4 日 (04.06.2004) JP
特願 2004-377336
2004 年12 月27 日 (27.12.2004) JP
特願2005-055011 2005 年2 月28 日 (28.02.2005) JP

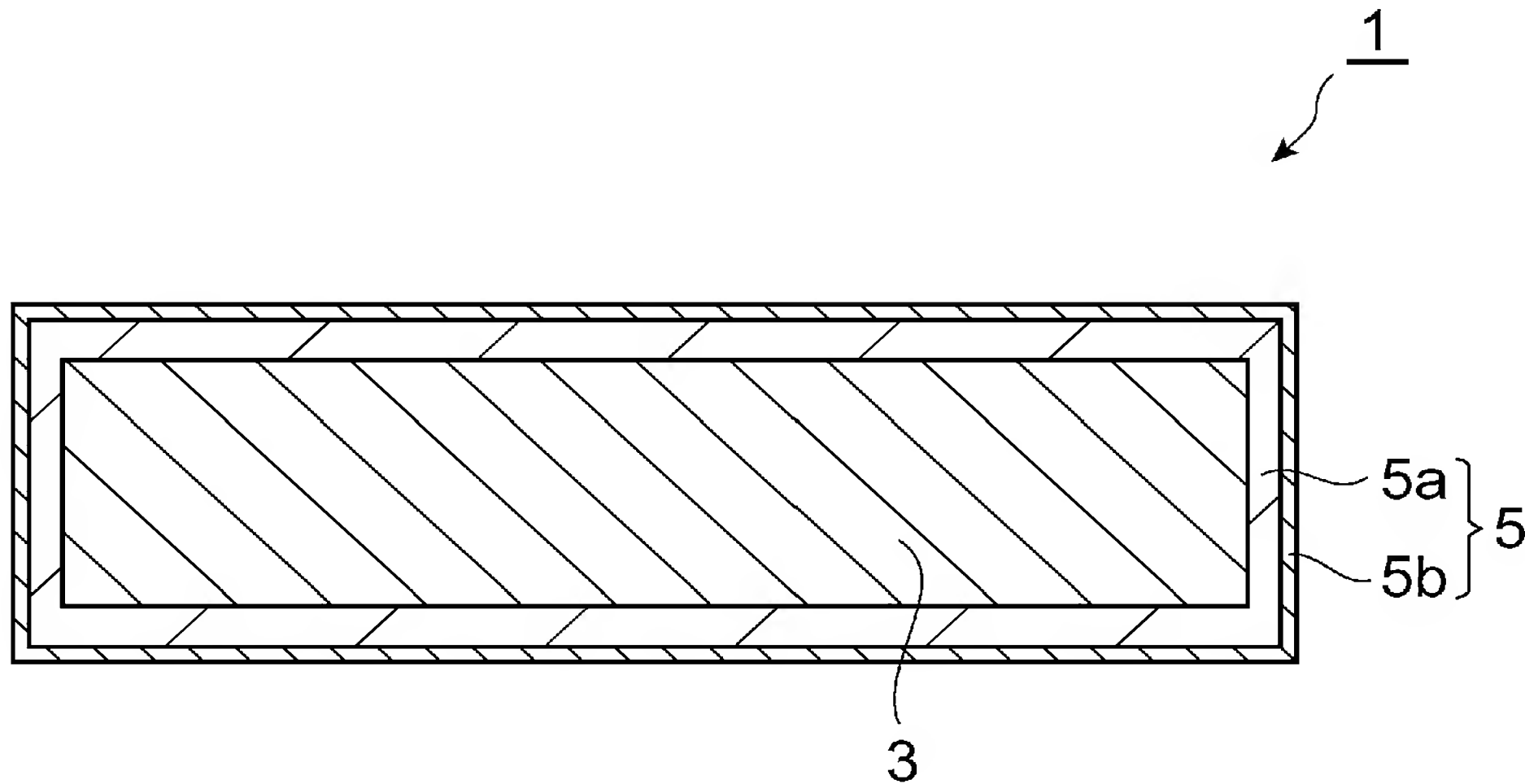
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): T D K
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272
東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三輪 将史 (MIWA,
Masashi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁
目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 健
(SAKAMOTO, Takeshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央
区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo
(JP). 萩原 淳 (HAGIWARA, Jun) [JP/JP]; 〒1038272 東
京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会
社内 Tokyo (JP). 森 匡見 (MORI, Masami) [JP/JP]; 〒
1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K

/ 続葉有 /

(54) Title: RARE EARTH MAGNET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 希土類磁石及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed are a rare earth magnet having sufficient corrosion resistance and a method for manufacturing such a rare earth magnet. A rare earth magnet of a preferred embodiment of the present invention comprises a magnet base body containing a rare earth element and a protective layer formed over the surface of the magnet base body. A protective layer of the preferred embodiment includes a first layer which covers the magnet base body and contains a rare earth element and a second layer which covers the first layer and contains substantially no rare earth element. Another protective layer of the preferred embodiment comprises an inner protective layer and an outer protective layer sequentially arranged from the magnet base body side. The outer protective layer is an oxide layer, a resin layer, a metal salt layer or a layer containing an organic-inorganic hybrid compound.

(57) 要約: 本発明は、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。好適な実施形態に係る希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備えている。好適な実施形態に係る保護層は、磁石素体を覆い希土類元

/ 続葉有 /

WO 2005/096326 A1



株式会社内 Tokyo (JP). 中野 睦子 (NAKANO, Mutsuko) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 河原 博 (KAWA-HARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

素を含有する第 1 の層、及び、該第 1 の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第 2 の層を含む層である。また、好適な実施形態に係る他の保護層は、磁石素体側から順に内部保護層及び外部保護層を備えている。外部保護層は、酸化物層、樹脂層、金属塩層又は有機無機ハイブリッド化合物を含む層のいずれかである。

明 細 書

希土類磁石及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、希土類磁石、特に表面に保護層が形成された希土類磁石及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 25MGOe以上の高エネルギー積を示す永久磁石として、いわゆる希土類磁石(R—Fe—B系磁石;Rはネオジム(Nd)などの希土類元素を示す。以下、同様。)が開発されている。このような希土類磁石としては、例えば、特許文献1では焼結により形成されるものが、また特許文献2では高速急冷により形成されるものが開示されている。
- [0003] この希土類磁石は高エネルギー積を示すものの、主成分として比較的容易に酸化される希土類元素及び鉄を含有するため耐食性が比較的低い。
- [0004] このような希土類磁石の耐食性を改善することを目的として、保護層を形成することが提案されている。この中でも、特許文献3では、希土類磁石を酸化性雰囲気下にて200～500℃で加熱することで、保護層を形成することが提案されている。

特許文献1:特開昭59—46008号公報

特許文献2:特開昭60—9852号公報

特許文献3:特開平5—226129号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記特許文献3においては、酸化性雰囲気下において特定の温度で保護層を形成することが提案されているが、このような方法によっても、希土類磁石の腐食を十分に防止し得る保護層を満足に形成することができない場合が多かった。このため、得られた希土類磁石は、耐食試験による粉ふきや重量減少の発生を十分に防止するのが未だ困難なものであった。
- [0006] そこで、本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、十分な耐食性を有す

る希土類磁石及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記目的を達成するため、本発明者らが鋭意研究を行った結果、磁石素体の表面上に、組成又は構成材料の異なる複数の層を形成することで、従来に比して優れた耐食性が得られるようになることを見出し、本発明を完成させた。
- [0008] すなわち、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層は、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する層であることを特徴とする。
- [0009] 上記構成を有する希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは、以下のように推察している。すなわち、希土類磁石は、その構成元素として希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化されやすく、酸性溶液に溶出しやすい。これに対し、上記本発明の希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有するものである。このように希土類磁石の表面が、希土類元素を実質的に含有しない第2の層によって覆われているため、保護層の安定性が向上し、これにより耐食性が向上するものと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は、緻密な構成を有するようになるため、これによっても保護層の安定性が向上して耐食性が向上するものと考えられる。
- [0010] 本発明の希土類磁石においては、保護層は、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層及び当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有するように、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することで形成されたものであると好ましい。
- [0011] また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層は、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、第1の層を覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する層であることを特徴としてもよい。

- [0012] このような希土類磁石が十分な耐食性を有する理由について、本発明者らは、以下のように推察している。すなわち、希土類磁石は、その構成元素として希土類元素を含有している。かかる希土類元素は、非常に酸化されやすく、酸性溶液に溶出しやすい。これに対し、本発明の製造方法により得られる希土類磁石は、保護層が磁石素体を覆い希土類元素を含有する第一の層、及び、当該第一の層を覆い第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層を有している。このように希土類磁石の表面が、第一の層よりも希土類元素の含有量が少ない第二の層によって覆われるため、保護層の安定性が向上し、これにより耐食性が向上するものと考えられる。また、上記特定の構成の保護層は、緻密な構成を有するようになるため、これによっても保護層の安定性が向上して耐食性が向上するものと考えられる。
- [0013] このような希土類磁石においても、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層及び第1の層を覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有するように、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することで形成されたものであるとより好ましい。
- [0014] 上記本発明の希土類磁石において、保護層は、酸素及び磁石素体由来の元素を含有するものであると好ましい。こうすれば、かかる保護層は、磁石素体との密着性に極めて優れるものとなり、希土類磁石の耐食性が更に向上する。このような本発明の希土類磁石は、十分に優れた耐食性を有するものであり、保護層の膜厚が均一であり、寸法精度に優れている。また、この希土類磁石は、上記特定の保護層が形成されていることから、製造時及び使用時における性能の劣化が抑制されており、優れた信頼性を有するものとなる。
- [0015] 具体的には、磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含み、第1の層は、上記希土類元素、上記遷移元素及び酸素を含有する層であり、第2の層は、上記遷移元素及び酸素を含有する層であると好ましい。
- [0016] つまり、第1の層における希土類元素、第1の層における遷移元素、及び、第2の層における遷移元素は、磁石素体由来の元素であると好ましい。特に、第1の層における希土類元素、第1の層における遷移元素、及び、第2の層における遷移元素は、磁

石素体の主相を構成する元素であるとより好ましい。

[0017] また、保護層においては、希土類元素がネオジムであるとさらに好ましい。さらに、かかる希土類元素以外の遷移元素としては、鉄及び／又はコバルトが好ましい。

[0018] さらに、上記本発明の希土類磁石においては、第1の層と第2の層との総膜厚は、0.1～20 μm であると一層好ましい。

[0019] また、本発明の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、保護層が、希土類元素及び／又は遷移元素と酸素とを含有する内部保護層と、内部保護層とは異なる構成材料からなる外部保護層とを含むものであってもよい。

[0020] 近年では、希土類磁石は、ハイブリッド自動車におけるモーター用磁石としての利用が検討されている。この場合、希土類磁石はエンジン周辺で用いられ、150℃を超えるような高温に晒されることになる。ところが、従来の希土類磁石は、このような高温環境下では腐食劣化が生じ易い傾向にあり、保護層の耐熱性が不十分であった。

[0021] これに対し、上記本発明の希土類磁石は、それぞれ構成材料の異なる内部保護層及び外部保護層という2層の保護層を備えていることから、一層のみの保護層を形成させた従来の希土類磁石に比して、優れた耐食性に加え、優れた耐熱性をも具備するものとなる。

[0022] 上記本発明の希土類磁石における内部保護層は、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する層であるとより好ましい。

[0023] かかる構成を有する内部保護層においては、磁石素体に隣接する第1の層が、希土類元素を含むことから磁石素体に対する優れた密着性を有するものとなる。また、この外側に形成された第2の層は、希土類元素を実質的に含有しないことから極めて酸化され難い。したがって、このような第1及び第2の層を備える希土類磁石は、この2層の保護層を備えていないものに比してより優れた耐食性を発揮し得る。

[0024] また、内部保護層は、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、第1の層を覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する層であってもよい。このような第2の層も極めて酸化され難く、このような第1及び第2の層を備

える希土類磁石は、この2層の保護層を備えていないものに比してより優れた耐食性を発揮し得る。

[0025] より具体的には、磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含み、第1の層は、上記希土類元素、上記遷移元素及び酸素を含有する層であり、第2の層は、上記遷移元素及び酸素を含有する層であるとより好ましい。こうすれば、第1の層は磁石素体と同じ希土類元素を含み、第2の層は第1の層と同じ遷移元素を含むこととなるため、各層の密着性が更に良好となり得る。その結果、希土類磁石の耐食性が更に向上する。

[0026] 特に、第1の層における希土類元素、第1の層における遷移元素、及び、第2の層における遷移元素は、磁石素体由来の元素であると更に好ましい。つまり、第1及び第2の層は、磁石素体が反応等によって変化して形成されるものであると好ましい。かかる構成とすれば、各層の密着性が一層良好となるほか、それぞれが極めて緻密な膜となり得る。その結果、希土類磁石の耐食性が更に良好となる。

[0027] 上記本発明の希土類磁石において、外部保護層は、内部保護層とは異なる組成を有する酸化物層であると好ましい。このように、内部保護層の外側にこれらとは異なる組成を有する酸化物層を有することで、希土類磁石は、耐食性のみならず耐熱性にも極めて優れるものとなる。特に、酸化物層が、第1及び第2の層に含まれる金属元素とは異なる金属元素の酸化物を含む層であると、このような効果に更に優れるようになる。

[0028] かかる酸化物層は、非晶質の層であるとより好ましい。非晶質の酸化物からなる外部保護層は、微視的には粒界を有していないものとなる。通常、結晶性の物質においては、粒界部分が劣化することによって粒子の欠落等が生じ、これが腐食の一因となり得るが、このように外部保護層である酸化物層を非晶質とすることで、かかる原因による腐食の発生を効果的に抑制することが可能となる。

[0029] また、上記酸化物層は、p型酸化物半導体からなる層とこれよりも外側に形成されたn型酸化物半導体からなる層とを有するものであるとより好ましい。希土類磁石の腐食は、希土類元素が酸化される、すなわち、希土類元素が電子を奪われることにより生じるものであると考えられている。したがって、このように磁石素体側から順にp型半

導体酸化物からなる層、n型半導体酸化物からなる層を形成すれば、かかる結合による整流作用によって、上述したような方向への電子の流れが阻害されることとなる。その結果、希土類磁石の耐食性が更に向上する。

- [0030] より具体的には、外部保護層は、Al、Ta、Zr、Hf、Nb、P、Si、Ti、Mg、Cr、Ni、Ba、Mo、V、W、Zn、Sr、Bi、B、Ca、Ga、Ge、La、Pb、In及びMnからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物を含む酸化物層であると好ましい。これらの元素の酸化物からなる層は、優れた耐熱性を有するものとなる。なかでも、酸化物層としては、Mo又はWの酸化物を含むものが好ましい。
- [0031] また、外部保護層としては、樹脂を含有する樹脂層も好ましい。内部保護層に加え、外部保護層として樹脂層を設けることにより、十分な耐食性のほか、優れた耐熱性を有する希土類磁石を得ることができる。
- [0032] 外部保護層である樹脂層に含有される樹脂としては、高温環境(例えば、150℃以上)においても所望の特性を発揮できることから、熱硬化性樹脂が好ましい。
- [0033] なかでも、樹脂層を構成する樹脂は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であるとより好ましい。これらの樹脂は、樹脂材料のなかでも、極めて優れた耐熱性を有する硬化物を形成し得る。したがって、このような外部保護層を備える本発明の希土類磁石は、耐食性のみならず、極めて優れた耐熱性をも有するものとなる。
- [0034] また、上記本発明の希土類磁石における外部保護層は、金属塩層であっても好ましい。このような金属塩層によっても、希土類磁石の耐熱性を高めることが可能である。さらに、希土類磁石の表面に更に塗装等が施される場合には、上記金属塩層は磁石素体と塗膜との密着性を高め得るという特性をも発揮し得る。このため、金属塩層を表面に備える本発明の希土類磁石は、塗膜に対する接着性が優れるものとなり、塗装後の耐食性及び耐熱性にも極めて優れるものとなる。
- [0035] 金属塩層は、Cr、Ce、Mo、W、Mn、Mg、Zn、Si、Zr、V、Ti及びFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、P、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを含む層であるとより好ましい。これらの元素を含む金属塩層は、極めて優れた耐食性及び耐熱性を有するものとなる。

- [0036] さらに、金属塩層は、Mo、Ce、Mg、Zr、Mn及びWからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、P、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを含むものであるとより好ましい。これらの元素を含む金属塩層は、特に優れた耐食性及び耐熱性を有するものとなる。
- [0037] また、外部保護層としては、有機高分子からなる構造単位及び無機高分子からなる構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を含む層も好適である。このような有機無機ハイブリッド化合物を含有する外部保護層も、希土類磁石の耐熱性を向上する効果に優れるものである。また、このような外部保護層は、耐熱性に加え、以下に示すような特性をも発揮し得る。
- [0038] すなわち、まず、有機高分子からなる構造単位は柔軟であるという特性を有している。このため、かかる構造単位を含む層においては、例えば、当該層を形成する際に加熱等が施されて体積変化が生じ、これに伴って応力等が発生したとしても、柔軟な有機高分子からなる構造単位によって、このような応力が十分に緩和され得る。したがって、外部保護層は、その形成時に生じる応力に起因するクラックやピンホール等の欠陥が形成され難いものとなり、これらの欠陥に基づく耐食性の低下が少ないものとなる。一方、無機高分子からなる構造単位を含む化合物は、優れた耐熱性を有しているほか、水分等を透過し難いという特性(耐透湿性)も有している。
- [0039] そして、上記本発明の希土類磁石における外部保護層は、これらの両方の構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を含むものである。このため、かかる外部保護層は、これらの2つの構造単位が有する両方の特性を併せ持つこととなる。したがって、このような外部保護層を備える希土類磁石は、優れた耐食性、耐熱性及び耐湿性を具備するものとなる。
- [0040] ただし、本発明者らの検討によると、上述した両方の特性を有する保護層を得るために、単に有機分子と無機分子とを混合しただけの材料を用いると、得られる保護層において有機分子と無機分子とが分離し易いため、保護層に、上述したような特性のいずれかが不十分な領域が形成される場合があることが判明した。
- [0041] これに対し、本発明における外部保護層は、有機無機ハイブリッド化合物、つまり、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが所定の相互作用

によって結びついた化合物を含むものである。このため、当該層においては、2つの構造単位が分離することが極めて少ない。したがって、この有機無機ハイブリッド化合物を有する外部保護層は、層全体にわたって均質な特性を有しており、希土類磁石に対して優れた耐食性、耐熱性及び耐湿性を付与し得る。

[0042] 具体的には、有機無機ハイブリッド化合物は、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが共有結合により結合した化合物であると好ましい。また、有機無機ハイブリッド化合物としては、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが水素結合により結合した化合物も好ましい。さらに、有機無機ハイブリッド化合物は、芳香環を有する有機高分子からなる構造単位と芳香環を有する無機高分子からなる構造単位とが芳香環同士の相互作用により結合した化合物であってもよい。

[0043] これらの有機無機ハイブリッド化合物は、いずれも有機分子からなる構造単位と無機分子からなる構造単位とが所定の相互作用によって結合したものであることから、外部保護層において分離等を生じることが少ない。そして、このような有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層を備える希土類磁石は、耐食性に加え、耐熱性及び耐湿性にも極めて優れるものとなる。

[0044] さらに、上記本発明の希土類磁石においては、外部保護層が、無機添加剤を更に含むものであるとより好ましい。無機添加剤を更に含む外部保護層は、更に優れた耐熱性を有するほか、強度の点においても優れるものとなり、例えば、希土類磁石の製造時や使用時に加わる衝撃等によってもクラック等が発生し難い。したがって、このような外部保護層を備える希土類磁石は、更に優れた耐食性及び耐熱性を有するものとなる。

[0045] また、本発明は、上記本発明の希土類磁石を好適に製造する方法を提供する。すなわち、本発明の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を熱処理して、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する保護層を形成する保護層形成工程を有することを特徴とする。

- [0046] また、本発明の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を熱処理して、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する保護層を形成する保護層形成工程を含むことを特徴としてもよい。
- [0047] かかる希土類磁石の製造方法においては、保護層形成工程において、第1の層及び第2の層を保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体を熱処理することが好ましい。
- [0048] このように、希土類磁石の表面上に形成される膜(酸化膜)の構成を指標とし、磁石素体を酸化性雰囲気下で熱処理する際の酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整することで、希土類磁石が腐食しやすい酸化性雰囲気において過度の腐食の発生を抑制できると共に、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。また、かかる製造方法によれば、非常に簡易に且つ低コストで保護層を形成することができ、さらに均一な膜厚の保護層を形成でき、寸法精度に優れる希土類磁石を製造することができる。特に、この製造方法においては、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間を調整して磁石素体を熱処理することが好ましい。これらの3つの条件を調整することで、より容易で確実に、十分な耐食性を有する希土類磁石を得ることができる。
- [0049] また、本発明の製造方法は、磁石素体を、熱処理の前段において酸洗浄する酸洗浄工程を更に含むことが好ましい。上述した熱処理の前段において、磁石素体を酸洗浄しておくことで、磁石素体の製造時又は製造後に磁石素体表面上に形成する加工による変質層や酸化層を除去できることから、所望の保護層をより精度よく形成することができる。
- [0050] また、本発明の製造方法においては、酸化性雰囲気を、水蒸気分圧が10～2000 hPaである水蒸気雰囲気とすることが好ましい。こうすれば、上述した第1及び第2の層が良好に形成され、希土類磁石の耐食性が更に向上するようになる。
- [0051] さらに、本発明の製造方法においては、上記処理時間を1分～24時間とするとより

好ましい。こうすれば、上述した第1及び第2の層が良好に形成されるようになるほか、熱処理等による磁石素体の特性劣化も極めて生じ難くなる。

[0052] また、本発明による希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を熱処理して、磁石素体を覆い、希土類元素及び／又は遷移元素と酸素とを含有する内部保護層を形成する内部保護層形成工程と、内部保護層の表面上に、内部保護層とは異なる構成材料からなる外部保護層を形成する外部保護層形成工程とを含むことを特徴としてもよい。

[0053] このような製造方法によって、それぞれ構成材料の異なる内部保護層及び外部保護層という多層の保護層を備え、耐食性に加えて極めて耐熱性にも優れる希土類磁石が得られるようになる。

[0054] 内部保護層形成工程においては、磁石素体を熱処理して、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する内部保護層を形成することが好ましい。また、磁石素体を熱処理して、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する内部保護層を形成してもよい。こうすれば、内部保護層として、上述のように極めて耐食性に優れる第1及び第2の層が形成され、得られる希土類磁石の耐食性が更に向上する。

[0055] この内部保護層形成工程においては、上記第1の層及び第2の層を内部保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理することが好ましい。これらの条件を調整することにより、第1及び第2の層を良好に形成することができる。

[0056] また、外部保護層形成工程においては、内部保護層の表面上に、内部保護層とは異なる組成を有する酸化物層からなる外部保護層を形成することが好ましい。このような酸化物層からなる外部保護層は、希土類磁石に優れた耐熱性を付与し得る。

[0057] さらに、外部保護層形成工程においては、内部保護層の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層からなる外部保護層を形成しても

よい。こうして形成された樹脂層を備える希土類磁石も、極めて耐食性及び耐熱性に優れるものとなる。特に、樹脂が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂であると、一層優れた耐熱性が得られるようになる。

[0058] また、外部保護層形成工程においては、内部保護層形成工程後の磁石素体を化成処理して、内部保護層の表面上に化成処理層からなる外部保護層を形成してもよい。このように形成された外部保護層も、希土類磁石に対して優れた耐熱性を付与し得る。

[0059] さらに、外部保護層形成工程において、内部保護層の表面上に、有機高分子からなる構造単位及び無機分子からなる構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を含む層からなる外部保護層を形成することも好適である。かかる有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層を備える希土類磁石は、上述の如く、耐食性、耐熱性に加え、優れた耐湿性をも有するものとなる。

[0060] さらに、本発明の他の希土類磁石の製造方法は、希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、磁石素体を酸洗浄する酸洗浄工程と、酸洗浄後の磁石素体を、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で熱処理する熱処理工程とを有することを特徴としてもよい。このような熱処理工程は、酸洗浄工程に続いて実施することが好ましく、酸洗浄の直後に実施することがより好ましい。

[0061] このような酸洗浄工程を行うことで、磁石素体表面が有する多数の凹凸や酸化層、加工変質層を除去してその表面を清浄にできる。これにより、酸洗浄後の熱処理工程において所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

[0062] 特に、酸洗浄工程において、焼結後、未加工の部分を含む磁石素体を酸洗浄する場合、焼結時に磁石素体の内部から表面に染み出したまた残存することが多い希土類リッチ層を除去することができる。このため、所望の酸化膜を形成するのに特に効果的である。

発明の効果

[0063] 本発明によれば、十分な耐食性を有する希土類磁石及びその製造方法を提供す

ることが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0064] [図1]第1実施形態に係る希土類磁石を示す概略斜視図である。
- [図2]図1に示す希土類磁石をII－II線に沿って切断した際に表れる断面構成を模式的に示す図である。
- [図3]第2実施形態に係る希土類磁石を示す概略斜視図である。
- [図4]図3に示す希土類磁石をIV－IV線に沿って切断した際に表れる断面構成を模式的に示す図である。
- [図5]実施例1Aの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図6]図5の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。
- [図7]比較例1Aの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図8]図7の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。
- [図9]実施例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図10]図9の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。
- [図11]比較例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図12]図11の一部を拡大した電子顕微鏡写真である。
- [図13]塩水噴霧試験前の実施例2Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図14]塩水噴霧試験開始から24時間の時点での実施例2Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図15]塩水噴霧試験前の比較例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図16]塩水噴霧試験開始から24時間の時点での比較例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図17]塩水噴霧試験前の参考例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。
- [図18]塩水噴霧試験開始から24時間の時点での参考例1Cの希土類磁石の電子顕微鏡写真である。

符号の説明

- [0065] 1…希土類磁石、3…磁石素体、5…保護層、5a…第1の層、5b…第2の層、10…希土類磁石、13…磁石素体、15…保護層、16…第1の層、17…第2の層、18…内

部保護層、19…外部保護層。

発明を実施するための最良の形態

[0066] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[第1実施形態]

[0067] 以下、まず、本発明に係る希土類磁石及びその製造方法の第1実施形態について説明する。第1実施形態の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備えており、保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を含む構成を有するものである。

[0068] 図1は、第1実施形態に係る希土類磁石を示す概略斜視図である。また、図2は、図1に示す希土類磁石をII-II線に沿って切断した際に表れる断面構成を模式的に示す図である。図1、2に示すように、本実施形態の希土類磁石1は磁石素体3と、この磁石素体3の表面の全体を被覆して形成される保護層5とから構成されるものである。

[0069] (磁石素体)

磁石素体3は、希土類元素を含有する永久磁石である。この場合、希土類元素とは、長周期型周期表の第3族に属するスカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)及びランタノイド元素のことをいう。なお、ランタノイド元素には、例えば、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビニウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等が含まれる。

[0070] 磁石素体3の構成材料としては、上記希土類元素と、希土類元素以外の遷移元素とを組み合わせさせて含有させたものが例示できる。この場合、希土類元素としては、Nd、Sm、Dy、Pr、Ho及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、これらの元素にLa、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb及びYからなる群より選ばれる少なく

とも一種の元素を更に含有したものであるとより好適である。

- [0071] また、希土類元素以外の遷移元素としては、鉄(Fe)、コバルト(Co)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素が好ましく、Fe及び／又はCoがより好ましい。
- [0072] より具体的には、磁石素体3の構成材料としては、R-Fe-B系やR-Co系のものが例示できる。前者の構成材料においては、RとしてはNdを主成分とした希土類元素が好ましく、また後者の構成材料においては、RとしてはSmを主成分とした希土類元素が好ましい。
- [0073] 磁石素体3の構成材料としては、特に、R-Fe-B系の構成材料が好ましい。このような材料は実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有しており、また、この主相の粒界部分に希土類元素の配合割合が高い希土類リッチ相、及び、ホウ素原子の配合割合が高いホウ素リッチ相を有している。これらの希土類リッチ相及びホウ素リッチ相は磁性を有していない非磁性相であり、このような非磁性相は通常、磁石構成材料中に0.5～50体積％含有されている。また、主相の粒径は、通常1～100 μ m程度である。
- [0074] このようなR-Fe-B系の構成材料においては、希土類元素の含有量が8～40原子％であると好ましい。希土類元素の含有量が8原子％未満である場合、主相の結晶構造が α 鉄とほぼ同じ結晶構造となり、保持力(iHc)が小さくなる傾向にある。一方、40原子％を超えると希土類リッチ相が過度に形成されてしまい、残留磁束密度(Br)が小さくなる傾向にある。
- [0075] また、Feの含有量は42～90原子％であると好ましい。Feの含有量が42原子％未満であると残留磁束密度が小さくなり、また、90原子％を超えると保持力が小さくなる傾向にある。さらに、Bの含有量は2～28原子％であると好ましい。Bの含有量が2原子％未満であると菱面体構造が形成されやすく、これにより保持力が小さくなる傾向にあり、28原子％を超えると、ホウ素リッチ相が過度に形成されて、これにより残留磁束密度が小さくなる傾向にある。

- [0076] 上述した構成材料においては、R-Fe-B系におけるFeの一部が、Coで置換されていてもよい。このようにFeの一部をCoで置換すると、磁気特性を低下させることなく温度特性を向上させることができる。この場合、Coの置換量は、Feの含有量よりも大きくならない程度とすることが望ましい。Co含有量がFe含有量を超えると、磁石素体3の磁気特性が小さくなる傾向にある。
- [0077] また上記構成材料におけるBの一部は、炭素(C)、リン(P)、硫黄(S)又は銅(Cu)等の元素により置換されていてもよい。このようにBの一部を置換することによって、磁石素体の製造が容易となるほか、製造コストの低減も図れるようになる。このとき、これらの元素の置換量は、磁気特性に実質的に影響しない量とすることが望ましく、構成原子総量に対して4原子%以下とすることが好ましい。
- [0078] さらに、保持力の向上や製造コストの低減等を図る観点から、上記構成に加え、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ビスマス(Bi)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、アンチモン(Sb)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、ジルコニウム(Zr)、ニッケル(Ni)、ケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、銅(Cu)、ハフニウム(Hf)等の元素を添加してもよい。これらの添加量も磁気特性に影響を及ぼさない範囲とすることが好ましく、構成原子の総量に対して10原子%以下とすることが好ましい。また、その他、不可避免的に混入する成分としては、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、カルシウム(Ca)等が考えられる。これらは構成原子の総量に対して3原子%程度以下の量で含有されていても構わない。
- [0079] このような構成を有する磁石素体3は、粉末冶金法によって製造することができる。この方法においては、まず鑄造法やストリップキャスト法等の公知の合金製造プロセスにより所望の組成を有する合金を作製する。次に、この合金をジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミル等の粗粉碎機を用いて10~100 μm の粒径となるように粉碎した後、更にジェットミル、アトライター等の微粉碎機により0.5~5 μm の粒径となるようにする。こうして得られた粉末を、好ましくは600kA/m以上の磁場強度を有する磁場のなかで、0.5~5t/cm²の圧力で成形する。
- [0080] その後、得られた成形体を、好ましくは不活性ガス雰囲気又は真空中、1000~1200℃で0.5~10時間焼結させた後に急冷する。さらに、この焼結体に、不活性ガス

雰囲気又は真空中、500～900℃で1～5時間の熱処理を施し、必要に応じて焼結体を所望の形状(実用形状)に加工して、磁石素体3を得る。

[0081] このようにして得られた磁石素体3には、さらに酸洗浄が施されることが好ましい。すなわち、後述する熱処理の前段において磁石素体3の表面に対して酸洗浄が施されることが好ましい。

[0082] 酸洗浄で使用する酸としては、硝酸が好ましい。一般の鋼材にメッキ処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられることが多い。しかし、本実施形態での磁石素体3のように、磁石素体3が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて処理を行うと、酸により発生する水素が磁石素体3の表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉状未溶解物が発生する。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥、密着不良等を引き起こすため、上述した非酸化性の酸を酸洗浄処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少ない酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましい。

[0083] このような酸洗浄による磁石素体3の表面の溶解量は、表面から平均厚みで5 μ m以上、好ましくは10～15 μ mとするのが好適である。磁石素体3の表面の加工による変質層や酸化層を完全に除去することで、後述する熱処理により、所望の酸化膜をより精度よく形成することができる。

[0084] 酸洗浄に用いられる処理液の硝酸濃度は、好ましくは1規定以下、特に好ましくは0.5規定以下である。硝酸濃度が高すぎると、磁石素体3の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度の維持が困難となる傾向がある。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量が不足する傾向がある。このため、硝酸濃度は1規定以下とすることが好ましく、特に0.5～0.05規定とすることが好ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、1～10g/l程度とする。

[0085] 酸洗浄を行った磁石素体3には、その表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するために、超音波を使用した洗浄を実施することが好ましい。この超音波洗浄は、磁石素体3の表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ない純水中で行うのが好ましい。また、上記超音波洗浄の前後、及び酸洗浄の各過程で必要に応じ

て同様な水洗を行ってもよい。

[0086] (保護層)

保護層5は、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、磁石素体3を覆い希土類元素を含有する第1の層5aと、当該第1の層5aを覆い第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層5bとを有する。より具体的には、磁石素体3における上述した主相を構成する元素及び酸素を含んでいる。

[0087] ここで、磁石素体3由来の元素とは、磁石素体3の構成材料であり、少なくとも希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素が含まれ、さらにB、Bi、Si、Alなどが含まれる場合がある。保護層5は、磁石素体3上に塗ったり貼ったりなどしたものではなく、磁石素体3自体が酸化するなどして変化することで、磁石素体3上に現れる元素からなる。そのため、保護層5には磁石素体を構成しない新たな金属元素は含まれないが、酸素、窒素などの非金属元素が含まれる場合がある。

[0088] 第1の層5aは、希土類元素を始めとする磁石素体3由来の元素及び酸素を含有し、より具体的には、酸素、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含有する。磁石素体3の構成材料がR-Fe-B系のものである場合には、遷移元素はFeを主成分とするものであり、その構成材料の組成によりCoなどを含んでいてもよい。

[0089] また、第2の層5bは、磁石素体3由来の元素及び酸素を含有するが、第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない層である。磁石素体3の構成材料がR-Fe-B系のものである場合には、遷移元素はFeを主成分とするものであり、その構成材料の組成によりCoなどを含んでいてもよい。この第2の層7による更に優れた耐食性を得る観点からは、第2の層7における希土類元素の含有量は、第1の層6における希土類元素の含有量の半分以下であると好ましく、第2の層7が、希土類元素を実質的に含有しない層であると更に好ましい。つまり、第2の層7は、酸素及び磁石素体3に含まれている希土類元素以外の遷移元素を含有する層であると特に好適である。

[0090] 第1の層5a及び第2の層5bの各構成材料の含有量は、EPMA(X線マイクロアナライザー法)、XPS(X線光電子分光法)、AES(オージェ電子分光法)又はEDS(エネルギー分散型蛍光X線分光法)等の公知の組成分析法を用いて確認することができる。

- [0091] ここで、希土類元素を実質的に含有しない態様としては、上述したEPMA、XPS、AES又はEDSにより希土類元素が検出されない態様が考えられる。すなわち、第2の層5bにおいては、希土類元素の含有率が、上記組成分析法による検出限界以下程度となっている。換言すれば、第2の層5bには、上記組成分析法により検出限界以下の希土類元素が含まれていてもよい。
- [0092] 保護層5は、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、保護層5が上述した構成となるように、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、磁石素体3を熱処理(加熱)することによって形成される。なお、かかる熱処理の際には、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間の3つの条件を調整することが好ましい。
- [0093] ここで、酸化性雰囲気とは、酸化性ガスを含む雰囲気であれば特に限定されないが、例えば、大気、酸素雰囲気(好ましくは酸素分圧調整雰囲気)、水蒸気雰囲気(好ましくは水蒸気分圧調整雰囲気)等の酸化が促進される雰囲気である。また、酸化性ガスとしては、特に限定されないが、酸素、水蒸気等が挙げられる。例えば、酸素雰囲気とは、酸素濃度が0.1%以上の雰囲気であり、その雰囲気には、酸素と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられる。つまり、酸素雰囲気の態様としては酸素と不活性ガスとからなる雰囲気がある。また、例えば、水蒸気雰囲気とは水蒸気分圧が10hPa以上の雰囲気であり、その雰囲気には、水蒸気と共に不活性ガスが共存している。かかる不活性ガスとしては窒素が挙げられ、水蒸気雰囲気の態様としては水蒸気と不活性ガスとからなる雰囲気がある。酸化性雰囲気を水蒸気雰囲気とすることで、より簡易に保護層を形成することができることから好ましい。さらに、酸化性雰囲気としては、酸素、水蒸気及び不活性ガスを含む雰囲気も挙げられる。
- [0094] 上記条件を調整する際には、まず、保護層5の構成と、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。
- [0095] このとき、処理温度は、200～550℃の範囲から調整されることが好ましく、250～5

00℃の範囲から調整されることがより好ましい。処理温度が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

[0096] また、処理時間は、1分～24時間の範囲から調整されることが好ましく、5分～10時間の範囲から調整されることがより好ましい。処理時間が上記上限値を超えると、磁気特性が劣化する傾向があり、他方、上記下限値未満であると、所望の酸化膜を形成することが困難となる傾向がある。

[0097] ここで、酸化性雰囲気の水蒸気雰囲気である場合には、先ず、保護層5の構成と、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間との相関を求める。次に、その相関に基づき、保護層5が、上記特定の構成となるように、熱処理の際に、水蒸気分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整する。

[0098] この場合、処理温度及び処理時間は、上述した範囲内から調整されることが好ましい。また、水蒸気分圧は、10～2000hPaの範囲から調整されることが好ましい。水蒸気分圧が10hPa未満であると、保護層5が上述したような2層構造になり難い傾向にある。一方、2000hPaを超える場合は、高圧であるため装置構成が複雑となるほか、結露等が生じ易くなる等、作業性が悪くなる傾向にある。

[0099] また、第1の層5aと第2の層5bとの総膜厚は、0.1 μ mよりも大きいことが好ましく、1 μ m以上であることがより好ましい。この総膜厚が0.1 μ m以下であると2層構造を有する保護層の形成が困難となる傾向にある。一方、第1の層5aと第2の層5bとの総膜厚は、20 μ m未満であることが好ましく、5 μ m以下であることがより好ましい。この総膜厚が20 μ m以上であると、酸化膜の形成が困難となったり、磁気特性が低下したりする傾向にある。

[0100] また、第2の層5bの膜厚は、5nm以上であることが好ましい。この膜厚が5nm未満であると、膜厚が薄くなり過ぎるため、腐食の抑制効果が不十分となる傾向がある。

[第2実施形態]

[0101] 次に、本発明に係る希土類磁石及びその製造方法の第2実施形態について説明する。第2実施形態の希土類磁石は、希土類元素を含有する磁石素体と、この磁石素体の表面上に形成された保護層とを備えており、保護層は、希土類元素及び／又

は遷移元素と酸素とを含有する内部保護層と、内部保護層とは異なる構成材料からなる外部保護層とを有するものである。また、第2実施形態の希土類磁石においては、内部保護層が、磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、この第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を備える構成を有している。

[0102] 図3は、第2実施形態に係る希土類磁石を示す概略斜視図である。また、図4は、図3に示す希土類磁石をIV－IV線に沿って切断した際に表れる断面構成を模式的に示す図である。図3、4に示すように、本実施形態の希土類磁石10は磁石素体13と、この磁石素体13の表面の全体を被覆して形成される保護層15とから構成されるものである。また、保護層15は、磁石素体13側から順に、内部保護層18及び外部保護層19を有している。更に、内部保護層18は、磁石素体13側から順に、第1の層16及び第2の層17を備えている。以下、希土類磁石10の各構成についてそれぞれ説明する。

[0103] (磁石素体)

磁石素体13は、希土類元素を含有する永久磁石であり、好ましくは、希土類元素及びこの希土類元素以外の遷移元素を含有している。このような磁石素体13としては、上述した第1実施形態で示したものと同様の構成を有するものが好適である。

[0104] (保護層)

保護層15は、上述の如く、磁石素体13側から順に内部保護層18及び外部保護層19を備えるものである。このうち、内部保護層18は、磁石素体13側から順に、第1の層16及び第2の層17を備えており、このような第1の層16及び第2の層17としては、上述した第1実施形態における第1の層5a及び第2の層5bと同様のものが挙げられる。

[0105] 外部保護層19は、内部保護層18の表面上に形成された層であり、この内部保護層18とは異なり、磁石素体13が反応する等して形成された層ではなく、磁石素体13の表面上に別途新たに設けられた層である。したがって、外部保護層19には、磁石素体13に由来する元素は含まれないこととなる。

[0106] この外部保護層19としては、種々の構成材料からなるものが挙げられるが、本実施形態においては、酸化物層、樹脂層、金属塩層又は有機無機ハイブリッド化合物を

含む層のいずれかが好ましい。以下、これらの外部保護層19についてそれぞれ説明する。

[0107] (1)酸化物層

酸化物層は、内部保護層18(第2の層17)を覆うように形成されており、この内部保護層18とは異なる組成を有する酸化物からなる層である。

[0108] このような酸化物層は、結晶質であっても非晶質であってもよいが、非晶質であるより好ましい。非晶質の酸化物層は、結晶質の構造において比較的劣化が生じ易い粒界部分が少ないため、優れた耐食性及び耐熱性を発揮し得るものとなる。

[0109] 酸化物層としては、金属酸化物からなる層が挙げられる。例えば、Al、Ta、Zr、Hf、Nb、P、Si、Ti、Mg、Cr、Ni、Ba、Mo、V、W、Zn、Sr、Bi、B、Ca、Ga、Ge、La、Pb、In又はMnの酸化物により構成される層であると好ましく、これらを複数種類含む層であってもよい。なかでも、Mo、Mg又はWの酸化物、更にはMo又はWの酸化物が好ましく、Moの酸化物が特に好ましい。これらの酸化物層は、特に優れた耐食性及び耐熱性を発揮し得る。なお、好適な酸化物層は、上述した各元素の酸化物を含有するものであるが、必ずしもかかる酸化物のみから構成されるものではなく、酸化物の酸素の一部が窒素(N)、硫黄(S)等によって置換されたものが含まれていてもよい。具体的には、例えば、酸化窒化ケイ素($\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$) ($0 < x < 1$)が挙げられる。一般に、 $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 < x < 1$)は、n型半導体となる。

[0110] このように、外部保護層19として酸化物層を備える保護層15においては、より良好な耐食性を得る観点から、外部保護層19が、p型酸化物半導体からなる層及びその外側に形成されたn型酸化物半導体からなる層を備えていると好ましい。また、第2の層17がp型酸化物半導体から構成されており、酸化物層がn型酸化物半導体から構成されていてもよい。かかる構成とすれば、磁石素体13に含まれる希土類元素の酸化反応が生じ難くなり、磁石素体13ひいては希土類磁石10の劣化が効果的に低減される。

[0111] このような外部保護層19の組み合わせとしては、例えば、磁石素体13がR-Fe-B系の構成材料からなる場合、Cr、Cu、Mn又はNiの酸化物から形成される酸化物層との組み合わせが挙げられる。

- [0112] 酸化物層からなる外部保護層19の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、CVD法若しくは溶射法等の気相成長法、塗布法若しくは溶液析出法等の液相成長法、ゾルゲル法等の公知の成膜技術が挙げられる。これらのなかでも、気相成長法(ドライプロセス)を用いると好ましく、反応性真空蒸着法、反応性スパッタ法、反応性イオンプレーティング法、プラズマCVD法、熱CVD法若しくはCat-CVD法を用いるとより好ましい。このようなドライプロセスによれば、磁石素体13の構成材料の溶出に伴う希土類磁石10の機能低下を防止することができるようになる。
- [0113] さらに酸化物層をより低コストで形成する観点からは、一度に大面積を均一に形成できる方法が好ましい。このような酸化物層の形成方法としては、スパッタ法やCVD法等が挙げられる。これらの具体的な方法としては、フラットパネルディスプレイの分野等で確立された、大面積の層を均一に形成する成膜技術を応用して適用することができる。
- [0114] 例えば、上記のように酸化物半導体からなる酸化物層を形成する場合、原料にアルコキシドを用いた常圧熱CVD法を適用することが好ましい。かかる方法によれば、安価に良質な酸化物層を形成することができる。原料に用いるアルコキシドとしては、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{In}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COC HCOCH}_3)_2$ 、 $\text{V}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Hf}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{La}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O})_2$ 、 $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$ 、 $\text{MoO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O})_2$ などの金属アルコキシドが挙げられる。

- [0115] また、真空蒸着法は、一般的に蒸着源が点源であるため、一度に大面積の層を均一に形成する必要のあるディスプレイの形成に用いるには不利な面があるが、本実施形態の希土類磁石10は比較的小型であるため、真空蒸着法によっても容易に酸化物層を形成することができる。ところが、真空蒸着法は、一度に成膜できる面積が小さいため、酸化物層の形成コストが高くなる傾向にある。そこで、真空蒸着法を用いる場合には、酸化物層の形成コストを下げるため、成膜速度を上げることが望ましい。ただし、成膜速度が高くなりすぎるとスプラッシュ等の粗大粒子が発生し、それに起因して、均一な表面を有する酸化物層が得られなくなる場合もある。
- [0116] イオンプレーティング法は、減圧容器中で、陽極としてコーティング材（本実施形態においては酸化物層の構成材料）、陰極として被コーティング基板（本実施形態においては内部保護層18が形成された磁石素体13）を配置し、反応性ガスの存在下若しくは非存在下で、陽極を加熱することによりコーティング材を原子状、分子状又は微粒子状とし、これを熱電子等でイオン化したものを陰極の被コーティング基板に付着させる手法である。
- [0117] このイオンプレーティング法において、イオン化する物質の加熱方法としては、るつぼ方式若しくは直接抵抗加熱方式の抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、又は電子線加熱法などを用いることができる。これらのうち抵抗加熱法は、蒸気圧の低い無機化合物を成膜するには適さない傾向にある。また、電子線加熱法は、様々な材料を蒸発することができるが、成膜速度が高くなるとスプラッシュ等の粗大粒子が発生し、それに起因して、均一な表面を有する酸化物層が得られなくなる場合がある。
- [0118] さらにイオンプレーティング法は、蒸着源が点源であるため、上記真空蒸着法と同様に比較的低コストで酸化物層を形成することが困難な傾向にある。そこで、イオンプレーティング法を用いて、比較的低コストで酸化物層を形成するには、「月刊ディスプレイ」の1999年9月号、第28頁に提案されている圧力勾配型ホローカソード型プラズマガンによる高密度プラズマを利用した成膜装置を用いればよい。この方法はイオンプレーティング法の1種であり、特開平2-209475号公報に記載されているようなシート状プラズマを用いるので、比較的低コストで大面積の層を均一に形成することができる。しかも、この方法はプラズマガンのイオン化率が従来のものと比較して極

めて高いため、蒸発粒子のイオン化率が高くなり、基板温度が比較的低温であっても膜密度を高く維持することができ、表面形状を含めた結晶性及び反応性等の膜質改善効果が得られる、などの効果を奏することができる傾向にある。

[0119] 酸化物層を形成する際の成膜温度は特に限定されないが、成膜時の熱履歴が磁石素体13の磁気特性を劣化させない程度とすることが好ましい。そのような観点から、成膜温度は、500℃以下であると好ましく、300℃以下であるとより好ましい。

[0120] 酸化物層を形成する際の雰囲気ガスの組成は特に限定されないが、例えば、酸化物層中の酸素含有量を、これを構成している酸化物中の酸素の化学量論量よりも少なくする場合には、成膜速度、基板温度あるいは雰囲気ガス中の酸素濃度を調整するのがよい。具体的には、例えば、酸化物層の構成材料として酸化アルミニウムを用いる場合、成膜速度が0.4nm/秒以上となるように成膜条件を調整すると、得られる酸化物層中の酸素含有量は、Al含有量に対して、原子基準で1.5倍未満となる傾向にある。ここでいう成膜条件とは、例えば、上述のイオンプレーティング法の場合、イオン化する物質の加熱条件などをいう。また、抵抗加熱法及び高周波誘導加熱法においては投入電力、電子線加熱法においては電子線の電流量などがその成膜条件に該当する。

[0121] また、酸化物層を形成する際には、まず酸化物を構成する金属元素を形成した後、高温酸化法、プラズマ酸化法、陽極酸化法等の後処理を行うことにより酸素量を制御してもよい。

[0122] さらに、酸化物層の形成方法としては、拡散浸透法が挙げられる。拡散浸透法とは、スパッタリング等により金属等の膜を形成した後、200～500℃に加熱して空気酸化させる方法である。

[0123] なお、外部保護層19である酸化物層としては上述した例では単層構造のものを例示したが、酸化物層は、複数の層から構成される層であってもよい。また、酸化物層中には磁石素体由来の元素が含まれないこととしたが、当該層の特性を低下させない程度であれば、例えば、内部保護層18を介して移動する等によって、磁石素体由来の元素が含まれていてもよい。

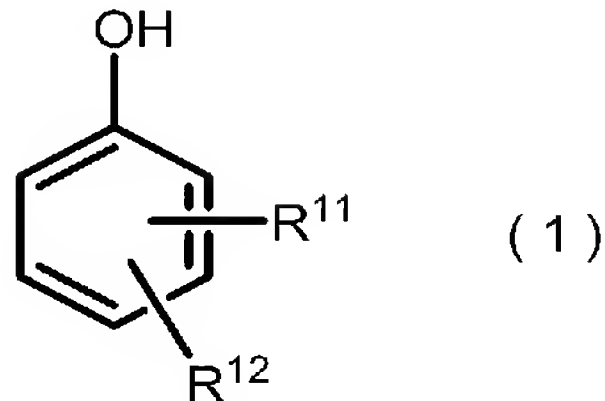
[0124] (2) 樹脂層

外部保護層19の他の例である樹脂層は、内部保護層18(第2の層17)を覆うように形成されており、樹脂を含有して構成される層である。かかる樹脂(resin)としては合成樹脂でも天然樹脂でもよいが、合成樹脂が好ましく、熱硬化性樹脂がより好ましい。

- [0125] 熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、エポキシメラミン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、アクリル酸、エチレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物を原料とするビニル樹脂が挙げられる。また、樹脂層は、金属粒子、酸化物粒子等を含有していてもよい。
- [0126] 樹脂層は、上述した各樹脂を用いて形成される。すなわち、上述した各樹脂を有機溶剤に溶解させて樹脂層形成用塗布液を調製し、かかる塗布液を内部保護層18の表面上に塗布して乾燥させることで樹脂層を形成することができる。
- [0127] この樹脂層を形成する際の塗布方法は特に限定されないが、ディップコート法、ディップスピンコート法、スプレーコート法等が挙げられる。また、樹脂層は、樹脂層形成用塗布液を1回塗布することで形成してもよく、複数回塗布して形成してもよい。樹脂層を、塗布液を複数回塗布することにより形成した場合には、未塗布部分が生じにくい傾向にある。
- [0128] 外部保護層19である樹脂層の膜厚は、0.1～100 μm が好ましく、1～50 μm がより好ましい。
- [0129] 外部保護層19である樹脂層を構成する樹脂としては、上述したなかでも、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を含む層が好ましい。特に、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂と、メラミン樹脂とを組み合わせる層であるとより好ましい。
- [0130] フェノール樹脂としては、アルキルフェノール樹脂やアルキル多価フェノール樹脂が挙げられ、例えば、アルキルフェノール、アルキル多価フェノールのモノマー、オリゴマーやこれらの混合物を硬化して得られたものが例示できる。硬化は、例えば、上述したモノマー等とホルムアルデヒドとを反応させてレゾールを形成した後、得られたレゾールを重合する方法や、ウルシオールと水とを反応させる方法により行うことができる。

[0131] アルキルフェノール又はアルキル多価フェノールとしては、下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

[化1]



[0132] 式中、 R^{11} 及び R^{12} はヒドロキシル基又はアルキル基を示し、 R^{11} 及び R^{12} のうち少なくとも一方はアルキル基である。なかでも、式中のヒドロキシ基のオルト位にヒドロキシ基を有するとともに、メタ位又はパラ位にアルキル基を有するアルキル多価フェノールが好ましい。

[0133] このようなアルキル多価フェノールとしては、一般にうるし塗料に含まれる成分が好適であり、具体的には、メタ位に $-C_{17}H_{25}$ 基を有するウルシオール、パラ位に $-C_{17}H_{33}$ 基を有するチチオール又はメタ位に $-C_{17}H_{31}$ 基を有するラッコール等が挙げられる。

[0134] 上記のアルキルフェノール又はアルキル多価フェノールは、還元剤として作用することができるため、かかる樹脂からなる外部保護層19を形成する際、硬化のために高温で熱処理が行われたとしても、磁石素体13は強い還元雰囲気で覆われることとなり、この磁石素体13が酸化されることによる劣化を大幅に低減することができる。

[0135] また、エポキシ樹脂としては、特に制限されないが、例えば、ビスフェノール型、ポリオールのグリシジルエーテル型、ポリアシッドのグリシジルエステル型、ポリアミンのグリシジリアミン型、脂環式エポキシ型等のエポキシ化合物が適用できる。また、エポキシ樹脂は、上述したエポキシ化合物に加え、当該化合物を硬化させ得る硬化剤を更に含むことが好ましい。硬化剤としては、例えば、ポリアミン類、ポリアミンのエポキシ樹脂付加物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂等が挙げられ、具体的には、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン等が例示できる。

[0136] さらに、メラミン樹脂は、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン)とホルム

アルデヒドを反応させてメチロールメラミンを得た後、これを硬化して得られる樹脂である。このようなメラミン樹脂は、単独で外部保護層19を形成してもよいが、例えば、上述したフェノール樹脂やエポキシ樹脂と組み合わせて用いることがより好ましい。

[0137] メラミン樹脂は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂中に多くの架橋構造を形成することができることから、これらを組み合わせて含む外部保護層19は、耐熱性及び強度に極めて優れたものとなる。その結果、希土類磁石10の耐食性、耐熱性が一層向上する。

[0138] フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を含む外部保護層は、例えば、これらの樹脂を溶媒に溶解又は分散させて溶液又はワニスとし、これを内部保護層18の表面上に塗布し、適宜乾燥等を行った後、加熱等により上記樹脂を硬化させることによって形成することができる。

[0139] (3) 金属塩層

外部保護層19である金属塩層は、内部保護層18(第2の層17)を覆うように形成されており、主として金属塩から構成される層である。

[0140] この金属塩から構成される外部保護層19は、内部保護層18が形成された磁石素体13に化成処理を施すことにより形成された化成処理層であると特に好ましい。このような化成処理層は、例えば、金属塩からなる多数の小さな板状結晶が内部保護層18(第2の層17)を覆うように付着した形状を有するものとなる。

[0141] 金属塩層(化成処理層)を構成する金属塩としては、Cr、Ce、Mo、W、Mn、Mg、Zn、Si、Zr、V、Ti及びFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含むものが挙げられ、これらの元素とP、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを含むものが好ましい。具体的には、上記金属元素のリン酸塩又は硫酸塩が好ましく、リン酸塩がより好ましい。

[0142] なかでも、金属塩としては、Mo、Ce、Mg、Zr、Mn及びWからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属元素と、P、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを含むものが好ましく、上記金属元素のリン酸塩又は硫酸塩がより好ましく、リン酸塩が特に好ましい。

[0143] 金属塩層(化成処理層)は、上述の如く、内部保護層18が形成された磁石素体13

の表面に化成処理を施すことによって好適に形成し得る。化成処理に際しては、まず、内部保護層18が形成された磁石素体13に対し、アルカリ脱脂剤等を用いて表面を洗浄する。次いで、この磁石素体13を化成処理液に浸漬する等により磁石素体13に対して化成処理を行い、第2の層17の表面上に化成処理層を形成する。

- [0144] 化成処理に用いる化成処理液としては、上述した金属塩を構成する金属及び酸イオンを含む水溶液が挙げられる。例えば、金属塩層として上述した金属のリン酸塩からなる化成処理層を形成する場合、金属原料、リン酸及び酸化剤を含む化成処理液を用いることができる。
- [0145] より具体的には、リン酸モリブデンからなる金属塩層(化成処理層)を形成する場合、化成処理液としては、金属原料としてモリブデン酸ナトリウム等のモリブデン酸塩やモリブデン酸を含み、これをリン酸及び酸化剤と組み合わせたものが適用できる。
- [0146] また、リン酸セリウムからなる金属塩層を形成する場合には、化成処理液としては、金属原料として硝酸セリウム等のセリウム塩を含み、これをリン酸及び酸化剤と組み合わせたものが適用できる。化成処理液に含有させる酸化剤としては、亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸ナトリウム、過酸化水素等が挙げられる。
- [0147] 化成処理の際の化成処理液温度は特に制限されないが、磁石素体13と化成処理液との反応を促進して金属塩層(化成処理層)を短時間で形成させる観点から、化成処理液は室温以上に加熱して用いることが好ましく、例えば、30～100℃とすることが好ましい。また、磁石素体13を化成処理液に浸漬させる時間(化成処理時間)は、特に制限されないが、1～60分とすることが好ましく、2～30分とすることがより好ましい。化成処理時間が1分未満であると、化成処理層の形成状態が不均一となる傾向にあり、60分を超えると、化成処理層が厚くなりすぎて緻密性が低下し、得られる希土類磁石10の耐食性等が劣化する場合がある。
- [0148] そして、化成処理の後には、得られた希土類磁石10の表面を水洗して、表面に残存する化成処理液等を十分に除去し、その後、希土類磁石10を加熱する等して十分に乾燥させることが好ましい。乾燥が不十分であると、表面に付着した水分によって希土類磁石10の腐食が引き起こされる場合がある。ただし、乾燥の際の加熱温度

は、希土類磁石10の特性を劣化させない程度の温度とすることが好ましい。

[0149] 上述したような化成処理を、金属元素を含む基体に対して行う場合には、化成処理は、通常、基体中の金属元素が溶解することによって進行し、これによって安定な化成処理層が形成される。ところが、R-TM-B系のような磁石素体の表面上に化成処理層を直接形成しようとする、と、上述したような磁石素体中の希土類リッチ相が選択的に溶解されてしまうため、従来は十分に化成処理層が形成できない傾向にあった。ところが、上記実施形態においては、希土類元素を含む磁石素体13の表面上に内部保護層18を形成させた後に、化成処理を行っていることから、このような希土類リッチ相の選択的溶解が極めて生じ難くなっている。こうして、本実施形態においては、希土類磁石10の最外層に安定な金属塩層(化成処理層)が形成されることとなる。

[0150] (4)有機無機ハイブリッド化合物を含む層

有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層19は、内部保護層18(第2の層17)を覆うように形成されている。

[0151] 有機無機ハイブリッド層に含まれる有機無機ハイブリッド化合物は、有機高分子からなる構造単位及び無機高分子からなる構造単位を含む化合物である。以下、説明の便宜上、必要に応じて「有機高分子からなる構造単位」を「有機構造単位」といい、「無機高分子からなる構造単位」を「無機構造単位」という。

[0152] 有機構造単位としては、炭素原子同士の結合により構成される主鎖を有する高分子構造が挙げられる。当該主鎖は、その一部に炭素以外の原子、例えば酸素原子、窒素原子等を有していてもよい。このような有機構造単位としては、有機化合物から形成される重合体構造であれば特に制限はなく、例えば、付加重合、重縮合、重付加等の各種重合反応により形成された有機化合物の重合体構造が挙げられる。なかでも、ビニル基含有モノマーから形成されるビニル系重合体構造やエポキシ基含有モノマーから得られるエポキシ系重合体構造が好適である。

[0153] また、無機構造単位としては、炭素原子以外の元素により構成される主鎖を有する高分子構造が挙げられる。かかる主鎖は、炭素以外の元素として金属原子を含有しており、金属原子と酸素原子とが交互に結合してなる構造を有するものであると好ま

しい。無機構造単位の主鎖が有している金属原子としては、Si、Al、Ti、Zr、Ta、Mo、Nb又はBが好ましい。

- [0154] なかでも、 —Si—O— 結合を含む主鎖を有する高分子構造、特にポリシロキサン構造は比較的容易に合成することが可能であり、種々の構造を有する重合体を形成できることから、無機構造単位における主鎖を構成する重合体構造として特に好ましい。この —Si—O— 結合を含む主鎖を有する高分子構造としては、下記式(2)で表される化合物及び／又はこの加水分解生成物を、縮合又は共縮合させてなる重合体構造が特に好適である。このような重合体構造からなる無機構造単位は優れた応力緩和性を有しているため、この構造を含む有機無機ハイブリッド化合物を含む保護層は、クラック等が発生し難いものとなる。

[化2]



- [0155] なお、上記式中、 R^{21} は炭素数1～8の有機基、 R^{22} は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を示し、 m は1又は2である。 R^{21} 又は R^{22} が複数存在する場合、それぞれは同一でも異なってもよい。
- [0156] 有機無機ハイブリッド化合物としては、有機構造単位と無機構造単位とが共有結合により結合した化合物、有機構造単位と無機構造単位とが水素結合により結合した化合物、又は、芳香環を有する有機構造単位と芳香環を有する無機構造単位とがこれらの芳香環同士の相互作用によって結合した化合物が挙げられる。以下、これらの有機無機ハイブリッド化合物についてそれぞれ説明する。
- [0157] まず、有機構造単位と無機構造単位とが共有結合により結合した有機無機ハイブリッド化合物について説明する。
- [0158] 有機構造単位と無機構造単位との共有結合は、主に、有機構造単位における炭素原子と無機構造単位における金属原子との間の結合である。この共有結合は、上記炭素原子と上記金属原子とが直接結合してなるものであってもよく、また炭素原子と金属原子とがこれら以外の元素を介して結合したものであってもよい。後者の場合、炭素原子と金属元素との間には、共有結合のみが形成されることになる。なかでも、

有機無機ハイブリッド化合物における共有結合は、前者の炭素原子と金属原子とが直接結合してなるものが好ましい。

- [0159] このような有機無機ハイブリッド化合物は、例えば、以下に示す方法によって形成することができる。すなわち、互いに縮合可能な官能基をそれぞれ有している有機高分子化合物及び無機化合物を準備し、有機高分子化合物と無機化合物との縮合反応を生じさせるとともに、無機化合物同士の縮合反応を生じさせて高分子化し、これにより有機構造単位及び無機構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を得る方法が挙げられる。
- [0160] このような製造方法において、有機高分子化合物又は無機化合物が有する縮合可能な官能基の組み合わせとしては、ヒドロキシル基とアルコキシ基の組み合わせやヒドロキシル基同士の組み合わせが挙げられる。また、双方がアルコキシ基を有していてもよく、この場合は、一方のアルコキシ基を加水分解してヒドロキシル基を形成することで、上述した縮合を生じさせることができる。
- [0161] 例えば、有機高分子化合物が、一部に $-M^1-OR$ (M^1 は金属元素)で表される官能基を有し、無機化合物が $-M^2-OR$ で表される官能基を有している場合、これらの加水分解-縮合反応によって、 $-M^1-O-M^2-$ で表される結合が生じる。また、無機化合物中の $-M^2-OR$ で表される官能基同士で縮合反応が生じ、これにより無機構造単位が形成される。その結果、有機構造単位と無機構造単位とが共有結合により結合した有機無機ハイブリッド化合物が得られる。 M^1 及び M^2 で表される金属元素としては、縮合反応の容易さ及び入手の容易さ等を考慮すると、Siが特に好ましい。
- [0162] そして、このような有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層19は、例えば、上述した有機高分子化合物及び無機化合物を含む溶液を準備し、これを内部保護層18の表面に塗布した後、加熱するか、又は、大気中に放置することにより無機化合物の重合反応(例えば、縮合反応)を生じさせることによって形成することができる。また、外部保護層19は、予め有機無機ハイブリッド化合物を形成しておき、これを内部保護層18の表面に塗布することにより形成してもよい。
- [0163] 次に、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが水素結合

により結合した有機無機ハイブリッド化合物について説明する。

- [0164] ここで、「水素結合」とは、2原子間に水素が介在して形成される結合のことをいい、一般的には $X-H\cdots Y$ で表される。X及びYは、水素結合により結合される2つの原子を示し、 $X-H$ はX原子と水素の共有結合を示す。つまり、 $X-H$ で表される基とY原子との間で水素結合が形成されている。このような観点からは、かかる有機無機ハイブリッド化合物は、互いに別々の分子である有機高分子と無機高分子とが水素結合によって結合したものと考えることもできる。
- [0165] 有機構造単位及び無機構造単位は、水素結合を形成するために、互いに水素結合を形成可能な官能基を分子中に有している。ここで、水素結合を形成可能な官能基としては、水素結合において水素を供与するプロトン供与性の官能基(上記 $X-H$ で表される基)、及び、水素結合において水素を受容するプロトン受容性の官能基(上述のYを含有する基)の組み合わせが挙げられる。
- [0166] 有機構造単位及び無機構造単位は、それぞれプロトン供与性及びプロトン受容性のうちどちらの官能基を有していても構わないが、有機構造単位がプロトン受容性の官能基を有しており、無機構造単位がプロトン供与性の官能基を有していると好ましい。
- [0167] 有機構造単位の有する、プロトン受容性の官能基としては、電気陰性の大きい酸素原子、窒素原子、フッ素原子、塩素原子等を有する官能基が挙げられる。具体的には、アミド基、イミド基、カーボネート基、ウレタン基が好ましい。なかでも、アミド基が、水素結合を形成する際に高いプロトン受容性を発揮し得ることから特に好ましい。このような有機構造単位(有機高分子)としては、具体的には、ポリビニルピロリドン、ポリオキサゾリン、ポリアクリルアミド誘導体、ポリ(N-ビニルカプロラクトン)、ポリビニルアセトアミド又はナイロン誘導体が挙げられる。
- [0168] 無機構造単位におけるプロトン供与性の官能基は、例えば $-OH$ 、 $-NH$ で表される構造を有する官能基である。このような構造を含む官能基としては、具体的には水酸基やアミノ基が例示できる。なかでも水酸基は、上述したプロトン受容性の官能基と水素結合を良好に形成し得ることから特に好ましい。
- [0169] このような無機構造単位としては、上記式(2)で表される化合物及び／又はこの加

水分解生成物を縮合又は共縮合させてなる重合体構造であって、かかる構造中に、上記縮合又は共縮合反応において $-OR^{22}$ で表されるアルコキシ基が加水分解されて生じた水酸基を有するものが好適である。その結果、主鎖が $-Si-O-$ 結合により構成されており、プロトン供与性の官能基である水酸基を有しているポリシロキサンが得られる。

- [0170] 有機構造単位と無機構造単位との間に水素結合が形成されているかどうかは、例えば、フーリエ変換赤外分光測定装置 (FT-IR) によって確認することができる。具体的には、外部保護層19の剥離片をFT-IRにより分析すると、水素結合が形成されている場合、水素結合に寄与している官能基が、通常、水素結合に関与していない状態で得られる吸収波数からシフトした位置に吸収を示すようになる。
- [0171] このような有機無機ハイブリッド化合物は、例えば、プロトン受容性の官能基を有する有機高分子化合物、及び、プロトン供与性の官能基を有する無機化合物を準備し、これらを混合した後、無機化合物の重合を生じさせることにより、有機構造単位及び無機構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を得る方法が挙げられる。この場合、無機化合物は、上述のアルコキシ基のような、加水分解等の反応後にプロトン供与性の官能基となる官能基を有するものであってもよい。
- [0172] かかる製造方法に用いる有機高分子化合物としては、上述した有機構造単位を形成し得るポリビニルピロリドン、ポリオキサゾリン、ポリアクリルアミド誘導体、ポリ(N-ビニルカプロラクトン)、ポリビニルアセトアミド又はナイロン誘導体が挙げられる。また、無機化合物としては、上記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。
- [0173] そして、このような有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層19は、例えば、上述した有機高分子化合物及び無機化合物を含む溶液を準備し、これを内部保護層18の表面に塗布した後、加熱、又は、大気中に放置することによりかかる溶液中で無機化合物の重合反応(例えば、縮合反応)を生じさせることによって形成することができる。なお、外部保護層19は、予め有機無機ハイブリッド化合物を形成しておき、これを内部保護層18の表面に塗布することにより形成してもよい。
- [0174] 次に、芳香環を有する有機構造単位と芳香環を有する無機構造単位とがこれらの芳香環同士の相互作用によって結合した有機無機ハイブリッド化合物について説明

する。

- [0175] 芳香環とは、芳香族に属する環の総称であり、例えば、ベンゼン環、縮合ベンゼン環、非ベンゼン系芳香環、複素芳香環等のような、 π 電子が非局在化している熱力学的に安定な環状構造をいうものとする。なかでも、有機構造単位及び無機構造単位が有している芳香環としては、ベンゼン環が好ましい。
- [0176] そして、この有機無機ハイブリッド化合物は、有機構造単位と無機構造単位とが、それぞれの芳香環における π 電子同士の相互作用($\pi-\pi$ 相互作用)によって弱く結合したものである。このような観点からは、かかる有機無機ハイブリッド化合物は、互いに別々の分子である有機高分子と無機高分子とが $\pi-\pi$ 相互作用によって結合したものと考えることもできる。
- [0177] このような芳香環を有する有機構造単位(有機高分子)は、主鎖又は側鎖のいずれに芳香環を有するものであってもよく、熱可塑性の有機高分子及び熱硬化性の有機高分子の両方を適用できる。熱可塑性の有機高分子としては、ポリスチレン、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフタルアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等が挙げられる。また、熱硬化性の有機高分子化合物としては、繰り返し構造単位中に一つ以上の芳香環を有する、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。
- [0178] また、芳香環を有する無機構造単位(無機高分子)は、主鎖又は側鎖のいずれに芳香環を有するものであってもよく、例えば、上記式(2)で表される化合物及び／又はその加水分解生成物を縮合又は共縮合させてなる重合体構造であって、 R^{21} で表される基の少なくとも1つが芳香環を有する基であるものが好ましい。かかる芳香環は、ベンジル基、 β -フェネチル基、p-トルイル基、メシチル基、p-スチニル基又はフェニル基の形で上記式(2)の化合物に導入されていると好ましい。
- [0179] そして、このような有機無機ハイブリッド化合物を含む外部保護層19は、例えば、上述した有機高分子化合物及び無機化合物を含む溶液を準備し、これを内部保護層18の表面に塗布した後、加熱、又は、大気中に放置することによりかかる溶液中で無機化合物の重合反応(例えば、縮合反応)を生じさせることによって形成すること

ができる。なお、外部保護層19は、予め有機無機ハイブリッド化合物を形成しておき、これを内部保護層18の表面に塗布することにより形成してもよい。

[0180] (無機添加剤)

外部保護層19は、上述した酸化物層、樹脂層、金属塩層又は有機無機ハイブリッド化合物を含む層のいずれかであるが、当該層19は、これらの構成材料に加えて無機添加剤を含有していてもよい。このように無機添加剤を含有することで、外部保護層19は、更に優れた耐熱性を有するほか、強度の点においても優れるものとなる。

[0181] このような無機添加剤は、板状構造を有する無機添加剤(板状無機添加剤)であると好ましく、上記の有機無機ハイブリッド化合物や樹脂、或いは、外部保護層の形成時に用いる溶媒等に対して不溶のものが好ましい。

[0182] このような無機添加剤の構成材料としては、例えば、タルク、シリカ、チタニア、アルミナ、カーボンブラック(CB)、酸化亜鉛(ZnO)、ケイ酸マグネシウム(MgSiO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)等が挙げられる。外部保護層19中の無機添加剤の含有量は、外部保護層19の総質量中、1～30質量%とすることが好ましい。

[0183] 以上、好適な実施形態に係る希土類磁石10及びその製造方法について説明したが、このような構成を有する希土類磁石10においては、まず、第1の層16及び第2の層17からなる内部保護層18は、磁石素体13の表面が変化することにより形成されていることから、緻密な構造を有し、また磁石素体13への密着性に優れるという特性を有している。このため、磁石素体13に対する湿気等の外気の影響を良好に低減し得る。また、この内部保護層18を覆うようにされた外部保護層19は、磁石素体13(第2の層17)の表面上に別途設けられた安定な層であるから、磁石素体13由来の層では得られ難い優れた耐熱性を発揮し得る。

[0184] 従来、希土類磁石の保護層としては、磁石素体の表面を酸化して得られる単層の酸化物層、又は、磁石素体の表面に塗布等により形成された樹脂層等が知られているが、単層の酸化物層のみでは十分な耐食性が得られ難く、また、樹脂層のみでは十分な耐熱性(具体的には、120℃程度を超える温度に耐え得る耐熱性)が得られ難い傾向にあった。これに対し、上記第2の実施形態に係る希土類磁石10は、上述したような内部保護層18と外部保護層19を含む保護層15を備えていることから、上

記従来の保護層を備える希土類磁石に比して、耐食性に優れるのみならず、ハイブリッドカーのモーター等の用途において要求される200℃程度の高温にも耐え得る耐熱性を有するものとなる。

- [0185] なお、第2実施形態の希土類磁石は、上述したものに限定されず適宜変更されたものであってもよい。例えば、上述した実施形態では、内部保護層18として、第1の層16及び第2の層17を備える2層構造のものを例示したが、これに限定されず、内部保護層18は一層構造のものであってもよい。一層構造の内部保護層18としては、例えば、磁石素体13の表面を酸化してなる酸化物層が挙げられる。このような酸化物層としては、磁石素体由来の希土類元素及び／又は遷移元素と、酸素原子とを含む層が挙げられる。

実施例

- [0186] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例A]

- [0187] (実施例1A)

粉末冶金法により、組成が14.7Nd－77.6Fe－1.6Co－6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5 μ mの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を20mm×10mm×2mmの寸法に切り出し加工し、さらにバレル研磨を施し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

- [0188] 次に、得られた磁石素体を2% HNO_3 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

- [0189] 上記のように酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、水蒸気分圧475hPaの窒素雰囲気中、450℃で10分間の熱処理を行い、保護層を形成して希土類磁石を得た。

- [0190] 上記のようにして磁石素体の表面上に保護層が形成した希土類磁石の破断面に、集束イオンビーム加工装置を用いて加工断面を作製し、表面近傍の膜構造を走査型電子顕微鏡で観察した。なお、走査型電子顕微鏡には、日立製作所社製のS-4

700を使用した。得られた電子顕微鏡写真を図5に、図5の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図6に示す。

- [0191] 図5及び6において白色の層は分析用の白金－パラジウム膜であり、その白色の層の下側であって希土類磁石の最表面に平均膜厚100nmの第2の層が形成していることが確認された。また、第2の層の下側には平均膜厚3 μ mの第1の層が形成していることが確認された。また、図5からもわかるように、第1の層は磁石素体上に形成しており、第2の層は第1の層上に形成していることが確認された。
- [0192] 次に、この希土類磁石を集束イオンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡(日本電子製のJEM-3010)で観察し、第1の層及び第2の層に含まれる元素を、EDS(Noraan Instruments社製のVoyagerIII)により分析した。その結果、第1の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、最表面層の第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。
- [0193] また、得られた希土類磁石について、プレッシャー・クッカー・テストを行った。試験条件は、120°C、0. 2MPa、100%RHの環境下に100時間放置とした。その結果、試験による外観上の変化は認められず、また試験前後における磁束の変化も認められなかった。
- [0194] さらに、得られた希土類磁石を着磁した後、0. 2%の水を添加した市販のハイブリッド自動車用オートマチック・トランスミッション・フルード(ATF)に浸漬し、150°Cで1000時間放置する試験を行った(ATF浸漬試験)。そして、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、試験前に対して1. 0%の磁束劣化が見られた。
- [0195] (実施例2A)
- 熱処理を、酸素濃度7%の酸化性雰囲気下、350°Cで13分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。
- [0196] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が0. 9 μ mである第1の層、及び、平均膜厚が60nmである第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0197] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.2%と極めて小さいことが確認された。

[0198] (実施例3A)

熱処理を、酸素濃度7%の酸化性雰囲気下、390℃で7分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0199] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が1 μ mである第一の層、及び、平均膜厚が70nmである第二の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0200] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.3%と極めて小さいことが確認された。

[0201] (実施例4A)

熱処理を、酸素濃度0.5%の酸化性雰囲気下、410℃で10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0202] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が1.5 μ mである第1の層、及び、平均膜厚が50nmである第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0203] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.3%と極めて小さいことが確認された。

[0204] (実施例5A)

熱処理を、酸素濃度21%の酸化性雰囲気下、410℃で10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0205] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $2.1\mu\text{m}$ である第1の層、及び、平均膜厚が 100nm である第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0206] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.2% と極めて小さいことが確認された。

[0207] (実施例6A)

熱処理を、酸素濃度 7% の酸化性雰囲気下、 500°C で 10 分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0208] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $5\mu\text{m}$ である第1の層、及び、平均膜厚が 300nm である第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0209] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は 0.3% と極めて小さいことが確認された。

[0210] (実施例7A)

熱処理を、酸素濃度 0.5% 、水蒸気分圧 74hPa の酸化性雰囲気下、 390°C で 10 分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0211] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が $1.7\mu\text{m}$ である第1の層、及び、平均膜厚が 100nm である第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0212] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.2%と極めて小さいことが確認された。

[0213] (実施例8A)

熱処理を、酸素濃度0.5%、水蒸気分圧12hPaの酸化性雰囲気下、390℃で10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0214] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が1.4 μm である第1の層、及び、平均膜厚が80nmである第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0215] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.2%と極めて小さいことが確認された。

[0216] (実施例9A)

熱処理を、水蒸気分圧2000hPaの酸化性雰囲気下、400℃で10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0217] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が1.8 μm である第1の層、及び、平均膜厚が120nmである第2の層をこの順に備える保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、第1の層からは、主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第二の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0218] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.3%と極めて小さいことが確認された。

[0219] (実施例10A)

熱処理を、酸素濃度7%の酸化性雰囲気下、330℃で10分行ったこと以外は、実

施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0220] 得られた希土類磁石における表面近傍の構造を、オージェ電子分光法による深さ方向分析により解析した。なお、オージェ電子分光には、アルバック・ファイ社製SAM680を使用した。その結果、表面から16nmの深さまではFe、Oを含みNdが検出されない第2の層が形成されており、この第2の層の下側0.4 μm には、Nd, Fe, Oを含む第1の層が形成されていることが確認された。

[0221] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.2%と極めて小さいことが確認された。

[0222] (実施例11A)

熱処理を、酸素濃度21%の酸化性雰囲気下、290°Cで10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0223] 得られた希土類磁石における表面近傍の膜構造を、実施例10Aと同様の方法により解析した。その結果、表面から10nmの深さまではFe、Oを含みNdが検出されない第2の層が形成されており、この第2の層の下側0.1 μm には、Nd, Fe, Oを含む第1の層が形成されていることが確認された。

[0224] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.3%と極めて小さいことが確認された。

[0225] (比較例1A)

実施例1と同様にして磁石素体を作製した後、この磁石素体に2% HNO_3 水溶液による酸洗浄を施した。

[0226] この磁石素体を、実施例1Aと同様にして走査型電子顕微鏡で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図7に、図7の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図8に示す。図7及び8において白色の層は分析用の白金-パラジウム膜であり、その白色の層の下側には磁石素体を確認された。

[0227] 次に、得られた磁石素体に対して、水蒸気雰囲気中における熱処理を行わずに、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行った。その結果、外観が銀

色から黒色に変化するとともに、2.1%の磁束劣化が確認された。

[0228] また、得られた磁石素体を着磁した後、実施例1Aと同様のATF浸漬試験を行い、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、この比較例1Aの磁石では、試験前と比較して7.5%の磁束劣化が見られた。このように、実施例1Aの磁石ではATF浸漬試験前後で1.0%の磁束劣化しか見られなかったのに対し、比較例1Aの磁石では7.5%の磁束劣化が見られ、かかる磁石は、ATF浸漬試験後の磁束劣化が極めて大きいことが確認された。

[0229] (比較例2A)

熱処理を、酸素濃度7.0%、水蒸気分圧0.5hPaの酸化性雰囲気下、200℃で10分行ったこと以外は、実施例1Aと同様にして保護層を有する希土類磁石を製造した。

[0230] 得られた希土類磁石を実施例1Aと同様にして観察した結果、磁石素体の表面上に、平均膜厚が20nmである単一の層のみからなる保護層が形成されていることが確認された。この保護層を実施例1Aと同様にして分析した結果、主な成分としてNd, Fe, Oが検出された。

[0231] また、得られた希土類磁石について、実施例1Aと同様にしてプレッシャー・クッカー・テストを行ったところ、希土類磁石の磁束劣化は0.4%であることが確認された。

[0232] さらに、得られた磁石素体を着磁した後、実施例1Aと同様のATF浸漬試験を行い、試験後の磁石を再度着磁して磁束を測定したところ、この比較例1Aの磁石では、試験前と比較して4.7%の磁束劣化が見られた。このように、実施例1Aの磁石ではATF浸漬試験前後で1.0%の磁束劣化しか見られなかったのに対し、比較例2Aの磁石では4.7%の磁束劣化が見られ、かかる磁石は、ATF浸漬試験後の磁束劣化が極めて大きいことが確認された。

[実施例B]

<希土類磁石の製造>

[0233] (実施例1B)

粉末冶金法により、組成が13.2Nd-1.5Dy-77.6Fe-1.6Co-6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性

ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約 $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を $35\text{mm}\times 19\text{mm}\times 6.5\text{mm}$ の寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

- [0234] 次に、得られた磁石素体を2% HNO_3 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。それから、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、酸素分圧70hPa(酸素濃度7%)の酸素-窒素混合雰囲気中、 450°C で8分間の熱処理を行った。
- [0235] その後、磁石素体を真空製膜チャンバー内に固定し、 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下の真空度が得られるまで真空排気した。次いで、気相成長法である真空蒸着法を用いて、酸化アルミニウム(アルミナ)からなる酸化物層を、その膜厚が $5\mu\text{m}$ となるように磁石素体表面上に形成した。
- [0236] この酸化物層の形成は、具体的には、酸化アルミニウム粒子(粒子径2~3mm程度)に電子ビームを照射し、溶解と同時に蒸発させることにより行なった。電子ビームを発生させる際の印可電圧は5kV、電流値は200mAとした。また、酸化物層を形成する間、真空成膜チャンバー内に酸素ガスを1.0sccmの流量で流通させ、このチャンバー内の圧力を $1\times 10^{-2}\text{Pa}$ に維持した。この際の磁石素体の表面温度は 200°C になるように調整し、0.4nm/秒の成膜速度を維持した。このようにして実施例1の希土類磁石を得た。
- [0237] 得られた希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡(日本電子製のJEM-3010)で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と酸化物層の間に、平均膜厚が $1\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が50nmの層の2つの層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDS(Noran Instruments社製のVoyagerIII)を用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、酸化物層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。
- [0238] (実施例2B)

まず、実施例1Bと同様にして、磁石素体を製造した後、酸洗浄を行った。次に、この磁石素体に対し、酸素濃度0.5%、水蒸気分圧74hPaの酸化性雰囲気下、390

℃で10分の熱処理を行った。

[0239] 次いで、この磁石素体を、常圧熱CVD装置に設置した。この常圧熱CVD装置は、蒸着源となる金属アルコキシド、及び、水蒸気を、窒素ガス等のキャリアガスによって反応炉内に導入し、磁石素体上に金属酸化物層を形成し得るものである。

[0240] そして、蒸着源として $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ 、及び60℃に加熱した水を用い、これらを、 $200\text{cm}^3/\text{min}$ のキャリアガスにより200℃に加熱した磁石素体に供給した。これにより、磁石素体の表面上に、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の酸化モリブデン及び酸化チタンからなる混合酸化物層を形成した。このようにして実施例2Bの希土類磁石を得た。

[0241] 得られた希土類磁石を、実施例1Bと同様にして透過型電子顕微鏡で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と酸化物層の間に、平均膜厚が $1.7\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が100nmの層の2つの層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、酸化物層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。また、この希土類磁石の表面に形成された混合酸化物層の蛍光X線分析を行った結果、当該層内の金属比は、Moが3原子%であり、Tiが97原子%であった。

[0242] (実施例3B)

まず、実施例1Bと同様にして、磁石素体を製造した後、酸洗浄を行い、更に、この磁石素体に対して、実施例1Bと同様の条件で熱処理を行った。

[0243] 次いで、蒸着源として $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 及び60℃に加熱した水を用い、これらを、 $200\text{cm}^3/\text{min}$ のキャリアガスにより200℃に加熱した磁石素体に供給した。これにより、磁石素体の表面上に、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の酸化クロムからなる酸化物層を形成した。このようにして実施例3Bの希土類磁石を得た。

[0244] なお、この製造方法においては、上記熱処理後に、磁石素体の表面に形成された層の半導体特性を調べたところ、当該層は、n型の半導体特性を示すことが確認された。また同様に酸化物層の半導体特性を調べたところ、当該層は、p型の半導体特性を示すことが確認された。

[0245] そして、得られた希土類磁石を、実施例1Bと同様にして透過型電子顕微鏡で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と酸化物層の間に、平均膜厚が $1\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、酸化物層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0246] (参考例1B)

粉末冶金法により、組成が $13.2\text{Nd}-1.5\text{Dy}-77.6\text{Fe}-1.6\text{Co}-6.1\text{B}$ (数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約 $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を $35\text{mm}\times 19\text{mm}\times 6.5\text{mm}$ の寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

[0247] 次に、得られた磁石素体を $2\%\text{HNO}_3$ 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。次いで、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、酸素分圧 70hPa (酸素濃度 7%)の酸素-窒素混合雰囲気中、 450°C で8分間の熱処理を行い、保護層を形成した。このようにして参考例1Bの希土類磁石を得た。

[0248] 得られた希土類磁石を、実施例1Bと同様にして透過型電子顕微鏡で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と酸化物層の間に、平均膜厚が $1\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、酸化物層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0249] (比較例1B)

まず、実施例1Bと同様にして磁石素体を製造した後、得られた磁石素体を $2\%\text{HNO}_3$ 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。次いで、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体の表面に、 $10\mu\text{m}$ の厚さとなるようにアクリル樹脂塗料を塗装し、保護層を形成させた。このようにして比較例1Bの希土類磁石を得た。

＜特性評価＞

[0250] (塩水噴霧試験)

実施例1B～3B、参考例1B及び比較例1Bの希土類磁石に対して、JIS K5600－7－1に準拠し、5%の塩水を用いて35℃で、96時間塩水噴霧試験を行った。その結果、実施例1B～3B及び比較例1Bの希土類磁石では錆の発生が見られなかったのに対し、参考例1Bの希土類磁石では錆の発生が見られた。

[0251] (耐熱試験)

実施例1B～3B、参考例1B及び比較例1Bの希土類磁石を、新日本石油社製ATF(オートミッショントランスファーフィールド)に、200℃、1000時間の条件で浸漬する浸漬試験を行った。その結果、実施例1B～3B及び参考例1Bの希土類磁石は、浸漬後の磁束劣化がいずれも0.2%以下であったのに対し、比較例1Bの希土類磁石は、5.2%であった。

[0252] 以上の塩水噴霧試験及び耐熱試験の結果から、実施例1B～3Bの希土類磁石は、耐食性及び耐熱性の両方の特性に優れるものであることが確認された。

[実施例C]

[0253] (実施例1C)

粉末冶金法により、組成が13.2Nd－1.5Dy－77.6Fe－1.6Co－6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5 μ mの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を35mm×19mm×6.5mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

[0254] 次に、得られた磁石素体を2% HNO_3 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。

[0255] 上記のように酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、酸素分圧70hPa(酸素濃度7%)の酸素－窒素混合雰囲気中、450℃で8分間の熱処理を行い、保護層を形成した。

[0256] 上記のようにして磁石素体の表面上に保護層が形成した希土類磁石を、集束イオ

ンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡で観察した。なお、透過型電子顕微鏡には、日本電子社製のJEM-3010を使用した。得られた電子顕微鏡写真を図9に、図9の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図10に示す。

[0257] 図9及び10において一番右側の黒色の層は白金-パラジウム膜であり、その黒色の層に隣接する白色の層は、希土類磁石の保護層のうちネオジウムを含有しない第2の層であり、その平均膜厚は50nmであることが確認された。また、第2の層に隣接する灰色の層（白色の境界から磁石素体側に向かって徐々に色が濃くなっている層）はネオジウムを含有する第1の層であり、その平均膜厚は1 μ mであることが確認された。なお、図9及び10からもわかるように、第1の層は磁石素体上に形成しており、第2の層は第1の層上に形成していることが確認された。

[0258] さらに、上記希土類磁石を集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡（日本電子製のJEM-3010）で観察し、第1の層及び第2の層に含まれる元素を、EDS（Noraan Instruments社製のVoyagerIII）を用いて分析した。その結果、第1の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、第2の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0259] このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をディップスピンコートにより塗布し、150°Cで20分加熱した。この工程を2回繰り返し、約3 μ mの樹脂層を形成し、実施例1Cの希土類磁石を得た。

[0260] （実施例2C）

実施例1Cと同様にして焼結体を作製し、得られた焼結体を30mm×19mm×6.5mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。次いで、実施例1Cと同様に酸洗浄を施し、熱処理を行い、保護層を形成した。なお、得られた希土類磁石は、第1の層は磁石素体上に形成しており、第2の層は第1の層上に形成していることが確認された。

[0261] このように保護層が形成された希土類磁石に、さらにフェノール樹脂の塗料をスプレーコートにより塗布し、150°Cで20分加熱した。このようにして約5 μ mの樹脂層を形成し、実施例2Cの希土類磁石を得た。

[0262] (比較例1C)

実施例1Cと同様にして磁石素体を作製し、2% HNO_3 水溶液による酸洗浄を施し、比較例1Cの希土類磁石を得た。かかる磁石素体に対して、集束イオンビーム加工装置を用いて加工断面を作製し、走査型電子顕微鏡(日立製作所社製、S-4700)で観察した。得られた電子顕微鏡写真を図11に、図11の電子顕微鏡写真の一部を拡大した写真を図12に示す。図11及び12において白色の層は分析用の白金-パラジウム膜であり、その白色の層の下側には磁石素体が確認された。

[0263] (参考例1C)

実施例1Cと同様にして磁石素体を作製し、2% HNO_3 水溶液による酸洗浄を施した。次に、実施例1Cと同様にして熱処理を行い、保護層を形成し、参考例1Cの希土類磁石を得た。なお、参考例1Cの希土類磁石は、樹脂層を形成していないものである。また、参考例1Cの希土類磁石を、実施例1Cと同様にして透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、参考例1Cの希土類磁石でも、保護層は、希土類磁石の最表面に平均膜厚50nmの第2の層、及び第2の層の下側には平均膜厚1 μm の第1の層から構成されていることが確認された。

[0264] (塩水噴霧試験)

実施例1C～2C、比較例1C及び参考例1Cの希土類磁石に対して、JIS K5600-7-1に準拠し、5%の塩水を用いて35℃で、96時間塩水噴霧試験を行った。

[0265] そして、塩水噴霧試験後における実施例1C～2C、比較例1C及び参考例1Cの希土類磁石磁束を測定したところ、試験前と比較した磁束低下は、実施例1Cでは0.4%であり、比較例1Cでは2.7%であり、参考例1Cでは2.0%であった。なお、実施例2Cでは、磁束の低下は見られなかった。

[0266] また、塩水噴霧試験による実施例1C～2C、比較例1C及び参考例1Cの希土類磁石の錆の発生状況を比較した。塩水噴霧試験前の、実施例2Cの希土類磁石の写真を図13に、比較例1Cの希土類磁石の写真を図15に、参考例1Cの希土類磁石の写真を図17にそれぞれ示す。塩水噴霧試験開始から24時間の時点では、実施例1Cでは錆の発生は部分的であり軽微であり、また実施例2Cでは錆の発生は見られなかった。これに対し、比較例1C及び参考例1Cでは磁石全体を錆が覆っており、

特に比較例1Cでは錆の発生が顕著であった。塩水噴霧試験開始から24時間の時点での、実施例2Cの希土類磁石の写真を図14に、比較例1Cの希土類磁石の写真を図16に、参考例1Cの希土類磁石の写真を図18にそれぞれ示す。

- [0267] また、塩水噴霧試験開始から96時間経過後においても各希土類磁石の錆の発生状況を比較した。その結果、比較例1C及び参考例1Cでは磁石表面から錆が剥がれ落ちるほどに錆が厚く発生しており、錆を拭き取っても拭き取りきれずに、表面に錆の層が残った。一方、実施例1Cでは、磁石の角部などの樹脂層が不完全な部分から発生して流れた錆が、磁石表面の半分ほどを覆ったものの、錆を拭き取ると錆の層は除去され、錆の発生が軽微であることが確認された。また、断面を確認したところ、参考例1Cでは、磁石表面から50 μ m程度の厚さで錆が発生していた。一方、実施例1Cでは断面に錆が観察されなかった。また、実施例2Cでは、錆の発生は見られなかった。

- [0268] (プレッシャー・クッカー・テスト)

実施例1C～2Cの希土類磁石に対して、プレッシャー・クッカー・テストを行った。試験条件は、120℃、0.2MPa、100%RHの環境下に100時間放置とした。その結果、実施例1C～2Cでは共に試験による樹脂層の剥離、膨れ、錆の発生といった外観上の変化は認められず、また試験前後における磁束の変化も認められなかった。

[実施例D]

<希土類磁石の製造>

- [0269] (実施例1D)

粉末冶金法により、組成が13.2Nd－1.5Dy－77.6Fe－1.6Co－6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5 μ mの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を35mm×19mm×6.5mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

- [0270] 次に、得られた磁石素体を2% HNO_3 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施した。それから、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、酸素分圧70hPa(

酸素濃度7%)の酸素－窒素混合雰囲気中、450℃で8分間の熱処理を行った。

[0271] その後、熱処理後の磁石素体を、0.1Mモリブデン酸ナトリウム、1.0Mリン酸及び0.05M亜硝酸ナトリウムを含む70℃の化成液に10分間浸漬して、磁石素体に対して化成処理を行い、表面に化成処理層を形成させた。

[0272] 得られた希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡(日本電子製のJEM-3010)で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と化成処理層の間に、平均膜厚が2.5 μ mの層及び平均膜厚が80nmの層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDS(Noraa Instruments社製のVoyagerIII)を用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、化成処理層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0273] (実施例2D)

まず、実施例1Dと同様にして、磁石素体を製造した後、酸洗浄を行った。次に、酸素分圧70hPa(酸素濃度7%)の酸素－窒素混合雰囲気中、450℃で8分間の熱処理を行った。ここで、熱処理後の磁石素体における表面近傍の膜構造を、オージェ電子分光法による深さ方向分析により解析した。なお、オージェ電子分光には、アルバック・ファイ社製SAM680を使用した。その結果、表面から80nmの深さまではFe、Oを含みNdが検出されない層が形成されており、この層の下側2.5 μ mには、Nd, Fe, Oを含む層が形成されていることが確認された。

[0274] その後、熱処理後の磁石素体を、0.1M硝酸セリウム、1.0Mリン酸及び0.05M亜硝酸ナトリウムを含む80℃の化成液に10分間浸漬して、磁石素体に対して化成処理を行い、表面に化成処理層を形成させた。

[0275] (参考例1D)

実施例1Dと同様にして磁石素体を形成し、酸洗浄した後、熱処理を行った。得られた希土類磁石を、参考例1Dの希土類磁石とした。この希土類磁石を、実施例1と同様にして透過型電子顕微鏡で観察したところ、磁石素体の表面上には、磁石素体と酸化物層の間に、平均膜厚が2.5 μ mの層及び平均膜厚が80nmの層の2つの

層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体側の層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、酸化物層側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[特性評価]

[0276] (塩水噴霧試験)

実施例1D～2D及び参考例1Dの希土類磁石に対し、JIS K5600-7-1に準拠して、5%の塩水を35℃で、96時間噴霧する塩水噴霧試験を行った。その結果、実施例1D～2Dの希土類磁石では錆の発生が見られなかったのに対し、参考例1Dの希土類磁石では錆の発生が見られた。

[0277] (耐熱試験)

実施例1D～2D及び参考例1Dの希土類磁石を、新日本石油社製ATF(オートミッショントランスファーフィールド)に、200℃、1000時間の条件で浸漬する浸漬試験を行った。その結果、実施例1D～2Dの希土類磁石は、浸漬後の磁束劣化がいずれも0.2%以下であり、参考例1Dの希土類磁石は、5.3%であった。

[0278] 以上の塩水噴霧試験及び耐熱試験の結果から、実施例1D～2Dの希土類磁石は、参考例1Dの希土類磁石に比して耐食性及び耐熱性の両方の特性に優れるものであることが確認された。

[実施例E]

<希土類磁石の製造>

[0279] (実施例1E)

粉末冶金法により、組成が13.2Nd-1.5Dy-77.6Fe-1.6Co-6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5 μ mの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を35mm×19mm×6.5mmの寸法に切り出し加工し、実用形状に加工した磁石素体を得た。

[0280] 次に、得られた磁石素体を2% HNO_3 水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水

洗を施した。それから、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体を、酸素分圧70hPa(酸素濃度7%)の酸素-窒素混合雰囲気中、450℃で8分間の熱処理を行い磁石素体の表面に内部保護層を形成させた。

[0281] その後、溶媒であるキシレン40質量部、熱硬化性アルキルフェノール60質量部を含む組成物を準備し、これを、上記熱処理後の磁石素体の表面に塗布し、常温で乾燥した後、大気中で150℃、30分間加熱して硬化させて、内部保護層の表面上に外部保護層を形成し、希土類磁石を得た。

[0282] 得られた希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用い薄片化し、表面近傍の膜構造を透過型電子顕微鏡(日本電子製のJEM-3010)で観察したところ、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が1 μ mの層及び平均膜厚が50nmの層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDS(Noraan Instruments社製のVoyagerIII)を用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0283] (実施例2E)

外部保護層の形成材料として、熱硬化性アルキルフェノールに代えて、アルキル多価フェノール(ウルシオール)を用いたこと以外は、実施例1Eと同様にして希土類磁石を得た。

[0284] 得られた希土類磁石の表面近傍の膜構造を実施例1Eと同様にして観察したところ、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が1 μ mの層及び平均膜厚が50nmの層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0285] (実施例3E)

外部保護層の形成材料として、エポキシ樹脂(アラルダイト)を30質量%更に添加したこと以外は、実施例1Eと同様にして希土類磁石を得た。

[0286] 得られた希土類磁石の表面近傍の膜構造を実施例1Eと同様にして観察したところ

、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が $1\ \mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0287] (実施例4E)

まず、実施例1Eと同様にして磁石素体を製造した後、この磁石素体の表面上に内部保護層を形成した。

[0288] また、これとは別に、メタクリル酸メチル 28g 、メタクリル酸-2-エチルヘキシル 6g 及び γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 6g を 40g の2-プロパノールに加えて混合した後、この溶液に2, 2'-アゾイソブチロニトリル 1.6g を加え、 80°C で6時間反応させて、シリル基を有するアクリル樹脂の溶液を調製した。なお、このアクリル樹脂の分子量をゲル浸透クロマトグラフィーで測定したところ、その重量平均分子量は約 10000 であった(標準ポリスチレンを用いた検量線により換算)。

[0289] 次いで、このアクリル樹脂の溶液 40g に、メチルトリメトキシシラン 80g 、2-プロパノール 15g 、及び 0.1% アンモニア水 17.5g を更に添加し、 50°C で5時間反応させることにより、アクリル樹脂とメチルトリメトキシシランの重合体とが結合してなる有機無機ハイブリッド化合物を含む塗布液を得た。

[0290] その後、この塗布液を、ディップコーティング法により上述した磁石素体における内部保護層の表面に塗布した後、 150°C 、20分の条件で加熱を行うことにより、有機無機ハイブリッド化合物からなる外部保護層を形成させ、希土類磁石を得た。

[0291] 得られた希土類磁石の表面近傍の膜構造を実施例1Eと同様にして観察したところ、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が $1\ \mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0292] (実施例5E)

まず、実施例1Eと同様にして磁石素体を製造した後、この磁石素体の表面上に内部保護層を形成した。

[0293] また、これとは別に、重量平均分子量40000のポリビニルピロリドン20gを2-プロパノールに溶解させ、さらにこの溶液にメチルトリメトキシシラン80g、0.1%アンモニア水17.5gを添加した後、50℃で5時間の熱処理を行いメチルトリメトキシシランの重縮合反応を生じさせて、塗布液を調製した。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した後、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算することにより求めた値である。

[0294] この塗布液を、ディップコーティング法により上述した磁石素体における内部保護層の表面に塗布した後、150℃、20分の条件で加熱を行うことにより、外部保護層を形成させ、希土類磁石を得た。

[0295] 得られた希土類磁石の表面近傍の膜構造を実施例1Eと同様にして観察したところ、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が1 μ mの層及び平均膜厚が50nmの層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

[0296] (実施例6E)

まず、実施例1Eと同様にして磁石素体を製造した後、この磁石素体の表面上に内部保護層を形成した。

[0297] また、これとは別に、重量平均分子量2000のポリスチレン20gをテトラヒドロフラン(THF)80gに溶解させ、さらにこの溶液にフェニルトリメトキシシラン105g、0.1%アンモニア水17.5gを添加した後、50℃で5時間の熱処理を行いフェニルトリメトキシシランの重縮合反応を生じさせて、塗布液を調製した。なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーで測定した後、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算することにより求めた値である。

[0298] この塗布液を、ディップコーティング法により上述した磁石素体における内部保護層の表面に塗布した後、150℃、20分の条件で加熱を行うことにより、外部保護層を

形成させ、希土類磁石を得た。

- [0299] 得られた希土類磁石の表面近傍の膜構造を実施例1Eと同様にして観察したところ、磁石素体の表面上には、内部保護層として、平均膜厚が $1\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側からこの順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、磁石素体から遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

- [0300] (実施例7E)

外部保護層の形成材料として、無機添加剤であるタルク($\text{H}_2\text{Mg}_3\text{O}_{12}\text{Si}_4$)を更に含むものを用いたこと以外は、実施例1Eと同様にして希土類磁石を得た。なお、タルクの配合量は、外部保護層中のタルクの含有量が20体積%となるようにした。

- [0301] (参考例1E)

実施例1Eと同様にして磁石素体を形成した後、この磁石素体の表面上に内部保護層を形成し、これを比較例1Eの希土類磁石とした。得られた希土類磁石を、実施例1Eと同様にして透過型電子顕微鏡で観察したところ、磁石素体の表面上には、平均膜厚が $1\mu\text{m}$ の層及び平均膜厚が 50nm の層の2つの層が、磁石素体側から順に形成されていることが確認された。そして、この2つの層に含まれる元素を、EDSを用いて分析した結果、磁石素体に隣接する層からは主な成分としてNd, Fe, Oが検出され、遠い側の層からはFe, Oが検出され、Ndは検出されなかった。

- [0302] (比較例1E)

まず、実施例1Eと同様にして磁石素体を製造した。その後、内部保護層は形成せず、この磁石素体の表面上にビスフェノール型エポキシ樹脂塗料を塗布し、これにより厚さ $10\mu\text{m}$ の保護層を形成させて、希土類磁石を得た。

- [0303] (比較例2E)

まず、実施例1Eと同様にして磁石素体を製造した後、この磁石素体の表面上に内部保護層を形成した。次いで、この内部保護層の表面上に、シリコーン樹脂塗料(SR2410、東レシリコーン社製)を塗布し、厚さ $10\mu\text{m}$ の保護層を形成させ、希土類磁石を得た。

＜特性評価＞

[0304] (塩水噴霧試験)

実施例1E～7E、参考例1E及び比較例1E～2Eの希土類磁石に対し、JIS K5600-7-1に準拠して、5%の塩水を35℃で、96時間噴霧する塩水噴霧試験を行った。その結果、実施例1E～7Eの希土類磁石、及び、比較例1E～2Eの希土類磁石では錆の発生が見られなかったのに対し、参考例1Eの希土類磁石では錆の発生が見られた。

[0305] (耐熱試験)

実施例1E～7E、参考例1E及び比較例1E～2Eの希土類磁石を、新日本石油社製ATF(オートミッショントランスファーフィールド)に水を添加した溶液に、120℃、500時間の条件で浸漬する浸漬試験を行った。その結果、実施例1E～7Eの希土類磁石及び参考例1Eの希土類磁石は、浸漬後の磁束劣化がいずれも0.05%以下であったのに対し、比較例1E, 2Eの希土類磁石は、外部保護層の剥離が生じ、浸漬後の磁束劣化がそれぞれ3.2%及び2.4%となった。

[0306] 以上の塩水噴霧試験及び耐熱試験の結果から、実施例1E～7Eの希土類磁石は、耐食性及び耐熱性の両方の特性に優れることが確認された。これに対し、参考例1Eの希土類磁石は、耐熱性に優れるものの耐食性がやや低く、また、比較例1E, 2Eの希土類磁石は、耐食性に優れるものの、耐熱性が極めて低いことが確認された。

請求の範囲

- [1] 希土類元素を含有する磁石素体と、該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、
前記保護層は、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する層である、希土類磁石。
- [2] 前記保護層が、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層及び当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有するように、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理することにより形成されたものである、請求項1記載の希土類磁石。
- [3] 希土類元素を含有する磁石素体と、該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、
前記保護層は、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、該第1の層を覆い前記第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する層である、希土類磁石。
- [4] 前記保護層が、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層及び当該第1の層を覆い前記第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有するように、酸化性ガスを含む酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理することにより形成されたものである、請求項3記載の希土類磁石。
- [5] 前記保護層は、酸素及び磁石素体由来の元素を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [6] 前記磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含み、
前記第1の層は、前記希土類元素、前記遷移元素及び酸素を含有する層であり、
前記第2の層は、前記遷移元素及び酸素を含有する層である、請求項1～5のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [7] 前記第1の層における前記希土類元素、前記第1の層における前記遷移元素、及び

- 、前記第2の層における前記遷移元素は、前記磁石素体由来の元素である、請求項6記載の希土類磁石。
- [8] 前記第1の層における前記希土類元素、前記第1の層における前記遷移元素、及び、前記第2の層における前記遷移元素は、前記磁石素体の主相を構成する元素である、請求項6記載の希土類磁石。
- [9] 前記希土類元素がネオジムである、請求項1～8のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [10] 前記第1の層と前記第2の層との総膜厚が、0.1～20 μm である請求項1～9のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [11] 希土類元素を含有する磁石素体と、該磁石素体の表面上に形成された保護層とを備え、
前記保護層は、希土類元素及び／又は遷移元素と酸素とを含有する内部保護層と、該内部保護層を覆うように形成され該内部保護層とは異なる構成材料からなる外部保護層と、を有する層である、希土類磁石。
- [12] 前記内部保護層は、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する層である、請求項11記載の希土類磁石。
- [13] 前記内部保護層は、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、該第1の層を覆い前記第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する層である、請求項11記載の希土類磁石。
- [14] 前記磁石素体は、希土類元素及び希土類元素以外の遷移元素を含み、
前記第1の層は、前記希土類元素、前記遷移元素及び酸素を含有する層であり、
前記第2の層は、前記遷移元素及び酸素を含有する層である、請求項12又は13記載の希土類磁石。
- [15] 前記第1の層における前記希土類元素、前記第1の層における前記遷移元素、及び、前記第2の層における前記遷移元素は、前記磁石素体由来の元素である、請求項14記載の希土類磁石。
- [16] 前記第1の層における前記希土類元素、前記第1の層における前記遷移元素、及び

、前記第2の層における前記遷移元素は、前記磁石素体の主相を構成する元素である、請求項14記載の希土類磁石。

- [17] 前記外部保護層は、前記内部保護層とは異なる組成を有する酸化物層である、請求項11～16のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [18] 前記酸化物層は、前記内部保護層に含まれる金属元素とは異なる金属元素を含む層である、請求項17記載の希土類磁石。
- [19] 前記酸化物層は、非晶質の層である、請求項17又は18記載の希土類磁石。
- [20] 前記酸化物層は、p型酸化物半導体からなる層とこれよりも外側に形成されたn型酸化物半導体からなる層とを有する、請求項17～19のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [21] 前記酸化物層は、Al、Ta、Zr、Hf、Nb、P、Si、Ti、Mg、Cr、Ni、Ba、Mo、V、W、Zn、Sr、Bi、B、Ca、Ga、Ge、La、Pb、In及びMnからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素の酸化物を含む酸化物層である、請求項17～20のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [22] 前記酸化物層は、Mo又はWの酸化物を含む層である、請求項17～21のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [23] 前記外部保護層は、樹脂を含有する樹脂層である、請求項11～16のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [24] 前記樹脂は、熱硬化性樹脂である、請求項23記載の希土類磁石。
- [25] 前記樹脂は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である、請求項23又は24記載の希土類磁石。
- [26] 前記外部保護層は、金属塩層である、請求項11～16のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [27] 前記金属塩層は、Cr、Ce、Mo、W、Mn、Mg、Zn、Si、Zr、V、Ti及びFeからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、P、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、を含む層である、請求項26記載の希土類磁石。
- [28] 前記金属塩層は、Mo、Ce、Mg、Zr、Mn及びWからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、P、O、C及びSからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、を含

む層である、請求項26又は27記載の希土類磁石。

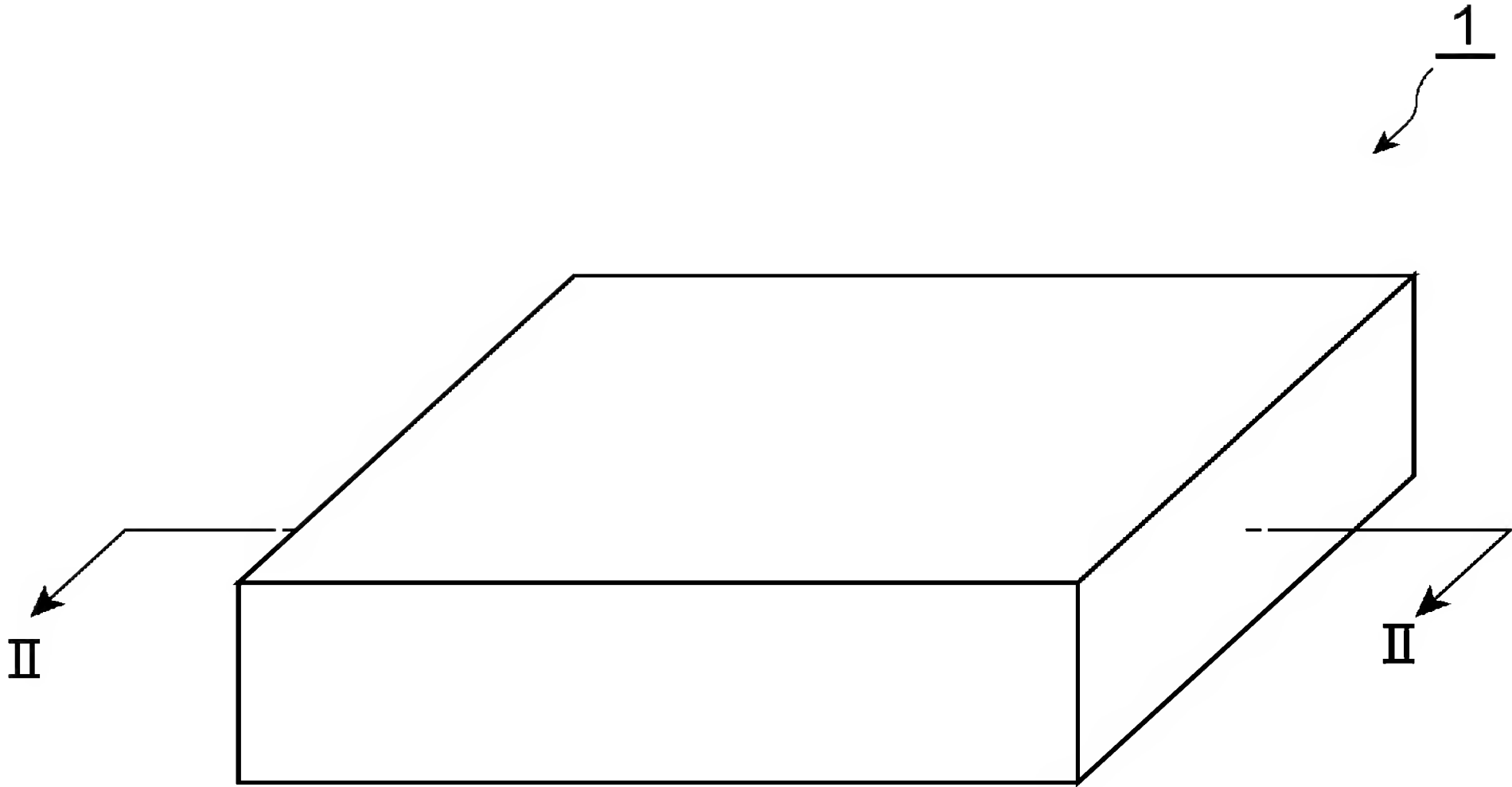
- [29] 前記外部保護層は、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが化学結合を有する有機無機ハイブリッド化合物を含む層である、請求項11～16のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [30] 前記有機無機ハイブリッド化合物は、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが共有結合により結合した化合物である、請求項29記載の希土類磁石。
- [31] 前記有機無機ハイブリッド化合物は、有機高分子からなる構造単位と無機高分子からなる構造単位とが水素結合により結合した化合物である、請求項29記載の希土類磁石。
- [32] 前記有機無機ハイブリッド化合物は、芳香環を有する有機高分子からなる構造単位と芳香環を有する無機高分子からなる構造単位とが前記芳香環同士の間相互作用により結合した化合物である、請求項29記載の希土類磁石。
- [33] 前記外部保護層は、無機添加剤を更に含む層である、請求項11～32のいずれか一項に記載の希土類磁石。
- [34] 希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、
前記磁石素体を熱処理して、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する保護層を形成する保護層形成工程を含む、希土類磁石の製造方法。
- [35] 希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、
前記磁石素体を熱処理して、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い前記第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する保護層を形成する保護層形成工程を含む、希土類磁石の製造方法。
- [36] 前記保護層形成工程において、前記第1の層及び前記第2の層を前記保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理する

、請求項34又は35記載の希土類磁石の製造方法。

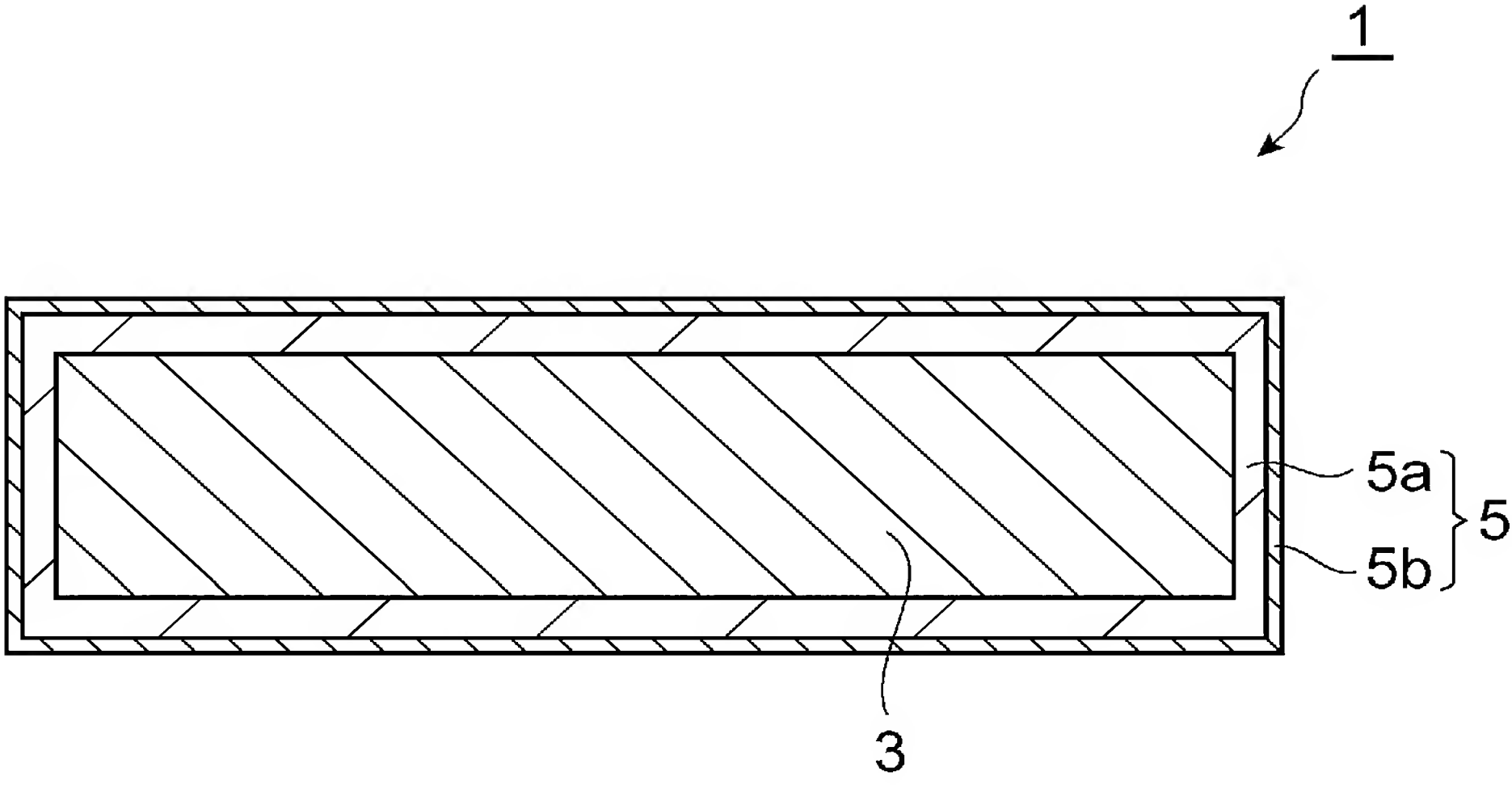
- [37] 前記磁石素体を、前記熱処理の前段において酸洗浄する酸洗浄工程を更に含む、請求項34～36のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [38] 前記酸化性雰囲気、水蒸気分圧が10～2000hPaである水蒸気雰囲気とする、請求項34～37のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [39] 前記処理時間を、1分～24時間とする、請求項34～38のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [40] 希土類元素を含有する磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、
前記磁石素体を熱処理して、前記磁石素体を覆い、希土類元素及び／又は遷移元素と酸素とを含有する内部保護層を形成する内部保護層形成工程と、
前記内部保護層の表面上に、前記内部保護層とは異なる構成材料からなる外部保護層を形成する外部保護層形成工程と、を含む、希土類磁石の製造方法。
- [41] 前記内部保護層形成工程において、前記磁石素体を熱処理して、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い希土類元素を実質的に含有しない第2の層を有する内部保護層を形成する、請求項40記載の希土類磁石の製造方法。
- [42] 前記内部保護層形成工程において、前記磁石素体を熱処理して、前記磁石素体を覆い希土類元素を含有する第1の層、及び、当該第1の層を覆い前記第1の層よりも希土類元素の含有量が少ない第2の層を有する内部保護層を形成する、請求項40記載の希土類磁石の製造方法。
- [43] 前記内部保護層形成工程において、前記第1の層及び前記第2の層を前記内部保護層が有するように、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で、酸化性ガス分圧、処理温度及び処理時間のうちの少なくとも1つの条件を調整して、前記磁石素体を熱処理する、請求項41又は42記載の希土類磁石の製造方法。
- [44] 前記外部保護層形成工程において、前記内部保護層の表面上に、前記内部保護層とは異なる組成を有する酸化物層からなる外部保護層を形成する、請求項40～43のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。

- [45] 前記外部保護層形成工程において、前記内部保護層の表面上に、樹脂を含有する樹脂層形成用塗布液を塗布して乾燥し、樹脂層からなる前記外部保護層を形成する、請求項40～43のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [46] 前記樹脂は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種の樹脂である、請求項45記載の希土類磁石の製造方法。
- [47] 前記外部保護層形成工程において、前記内部保護層形成工程後の磁石素体を化成処理して、前記内部保護層の表面上に金属塩を含む金属塩層からなる外部保護層を形成する、請求項40～43のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [48] 前記外部保護層形成工程において、前記内部保護層の表面上に、有機高分子からなる構造単位及び無機高分子からなる構造単位を有する有機無機ハイブリッド化合物を含む層からなる外部保護層を形成する、請求項40～43のいずれか一項に記載の希土類磁石の製造方法。
- [49] 希土類元素を含有する磁石素体を熱処理して、当該磁石素体の表面上に保護層を形成する希土類磁石の製造方法であって、
前記磁石素体を酸洗浄する酸洗浄工程と、
前記酸洗浄後の磁石素体を、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で熱処理する熱処理工程と、
を有することを特徴とする希土類磁石の製造方法。
- [50] 前記熱処理工程を、前記酸洗浄工程に続いて実施する請求項49記載の希土類磁石の製造方法。
- [51] 前記酸洗浄工程において、未加工部分を含む前記磁石素体を酸洗浄することを特徴とする請求項49又は50記載の希土類磁石の製造方法。

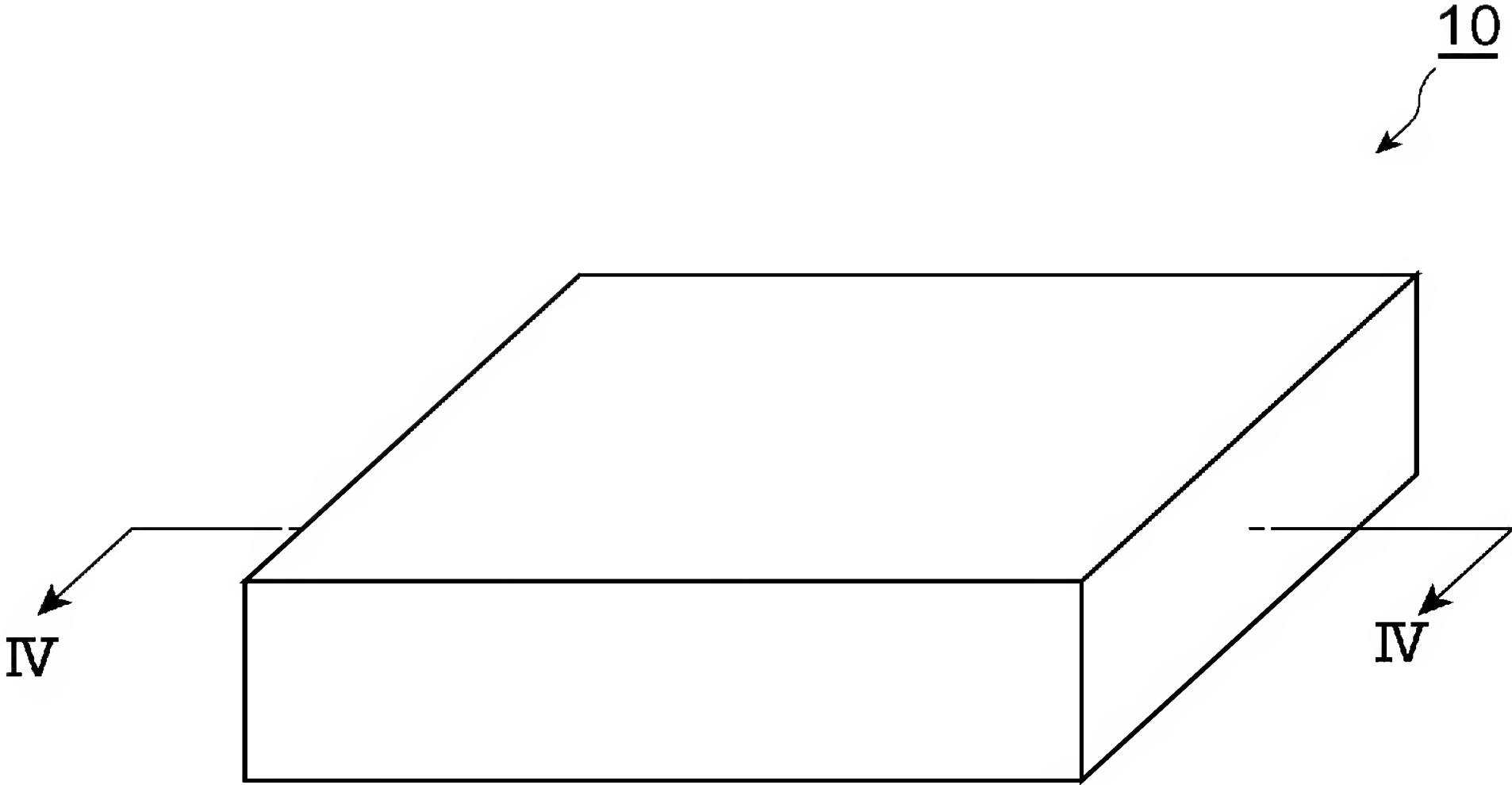
[図1]



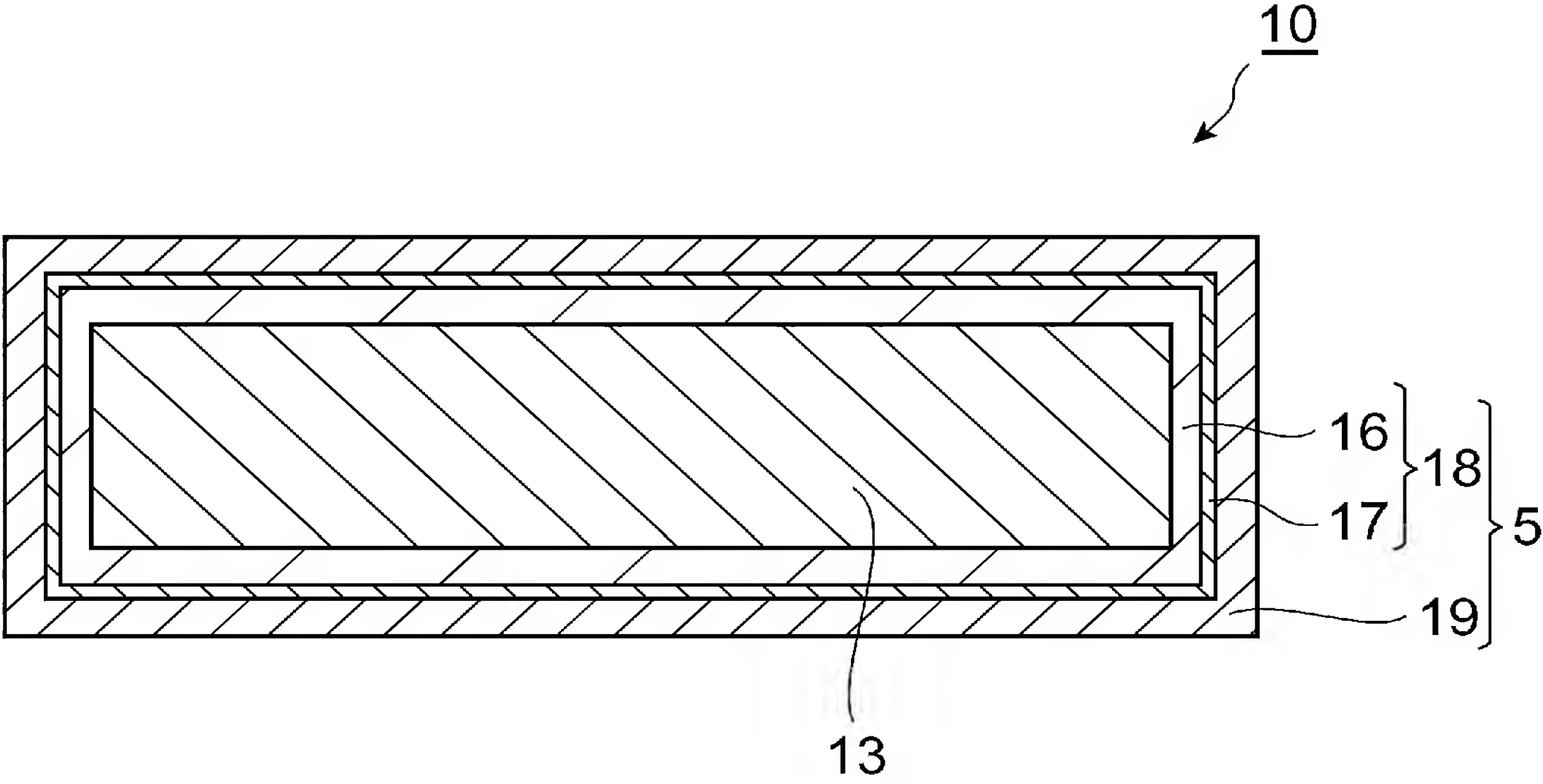
[図2]



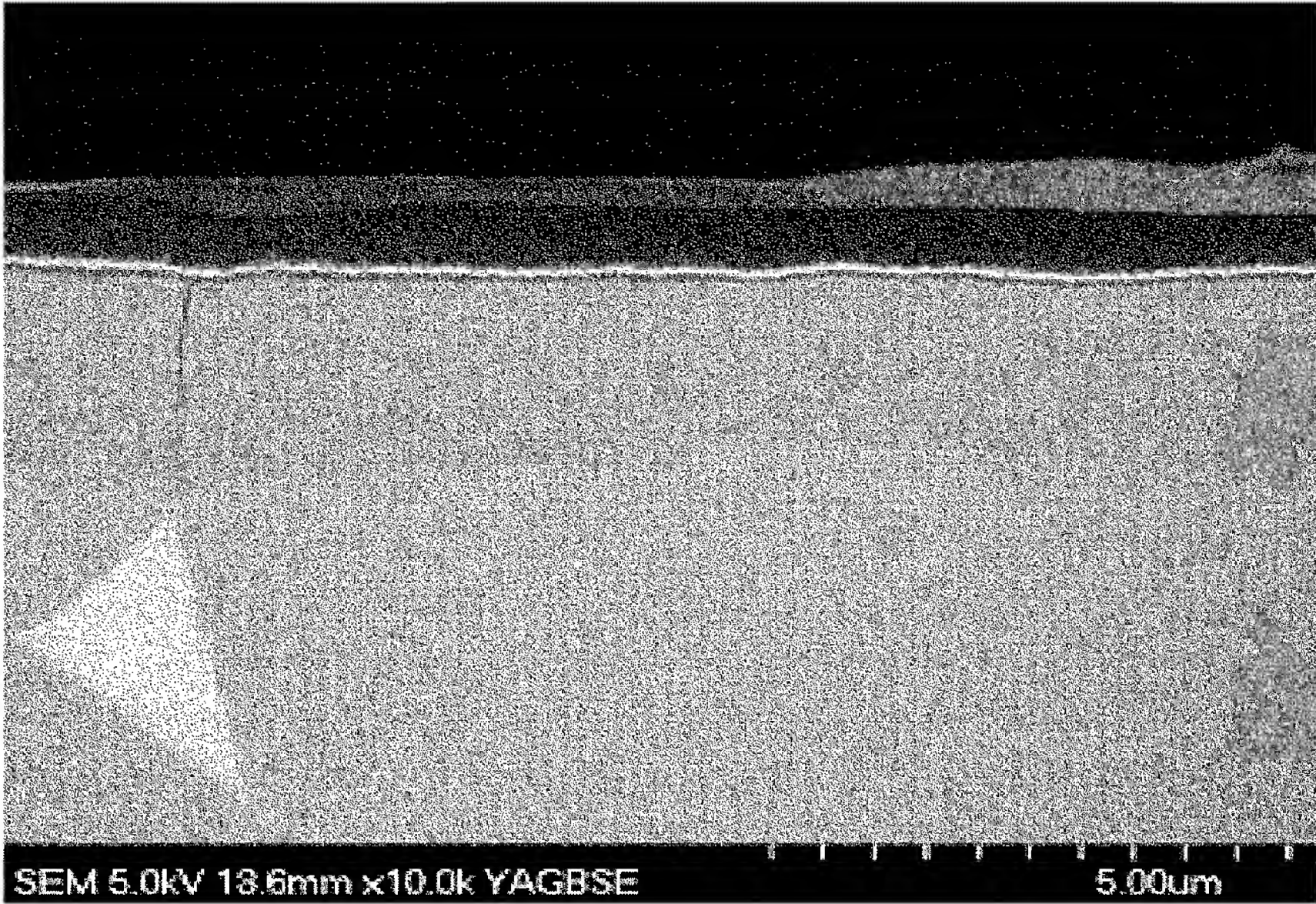
[図3]



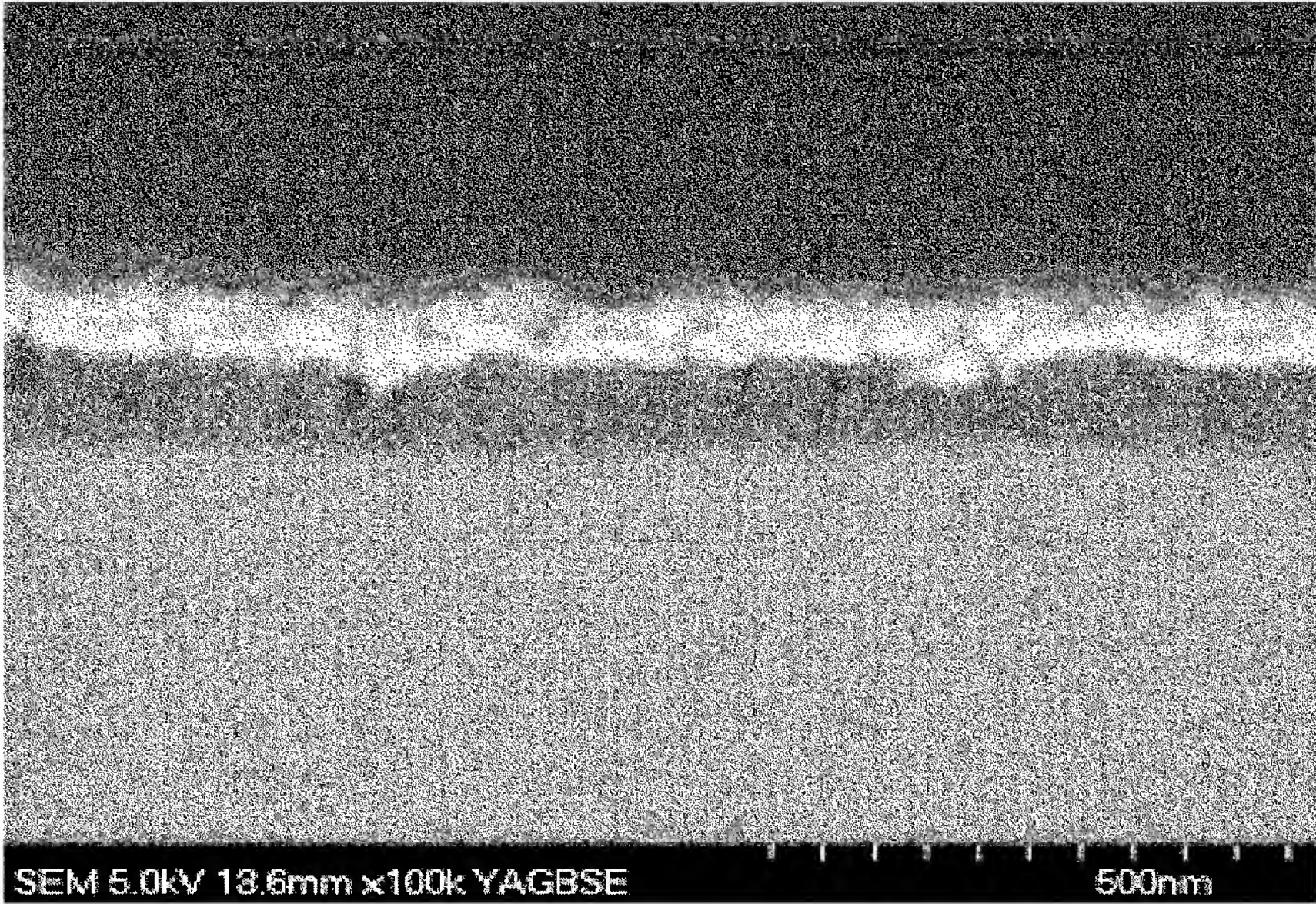
[図4]



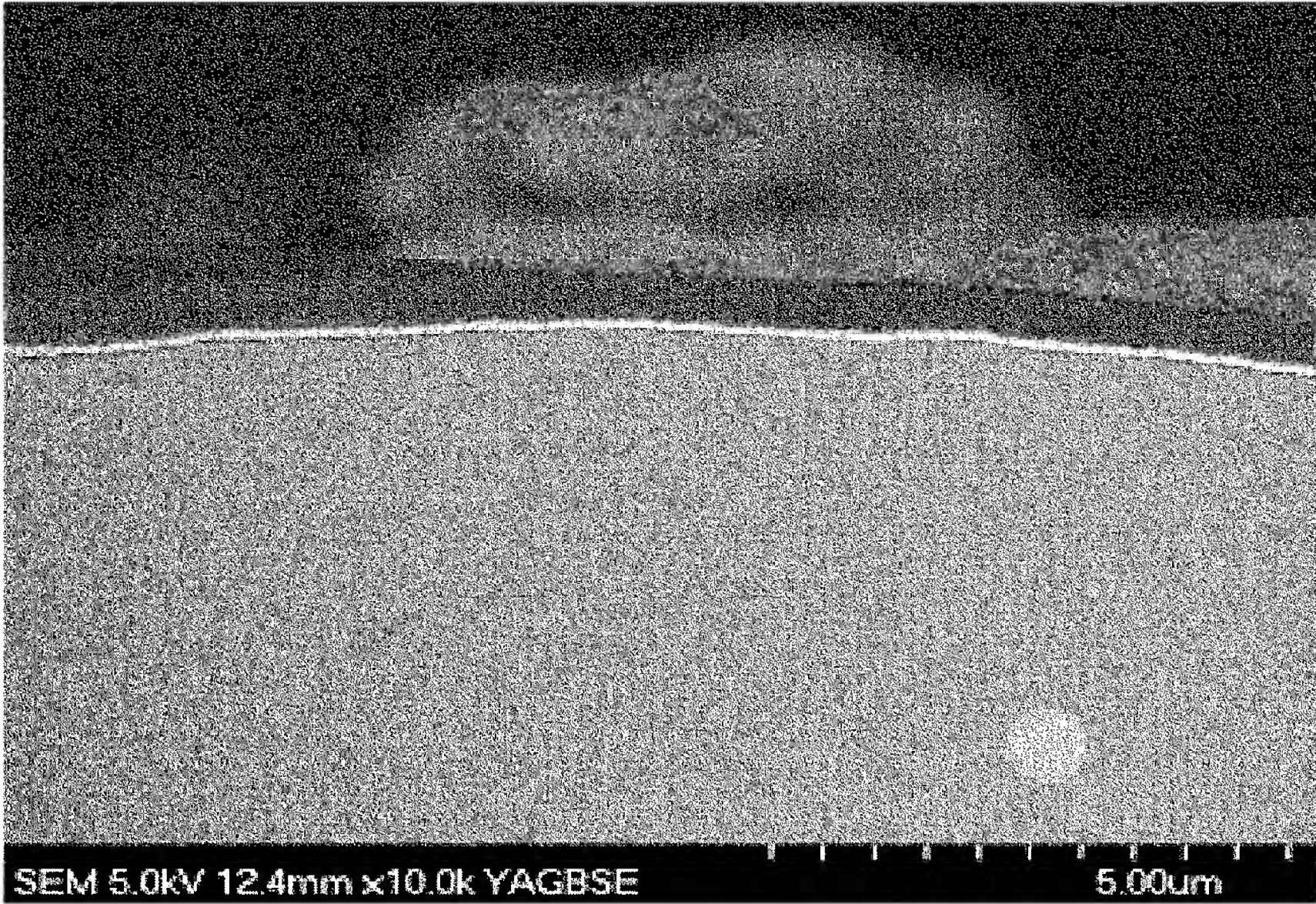
[図5]



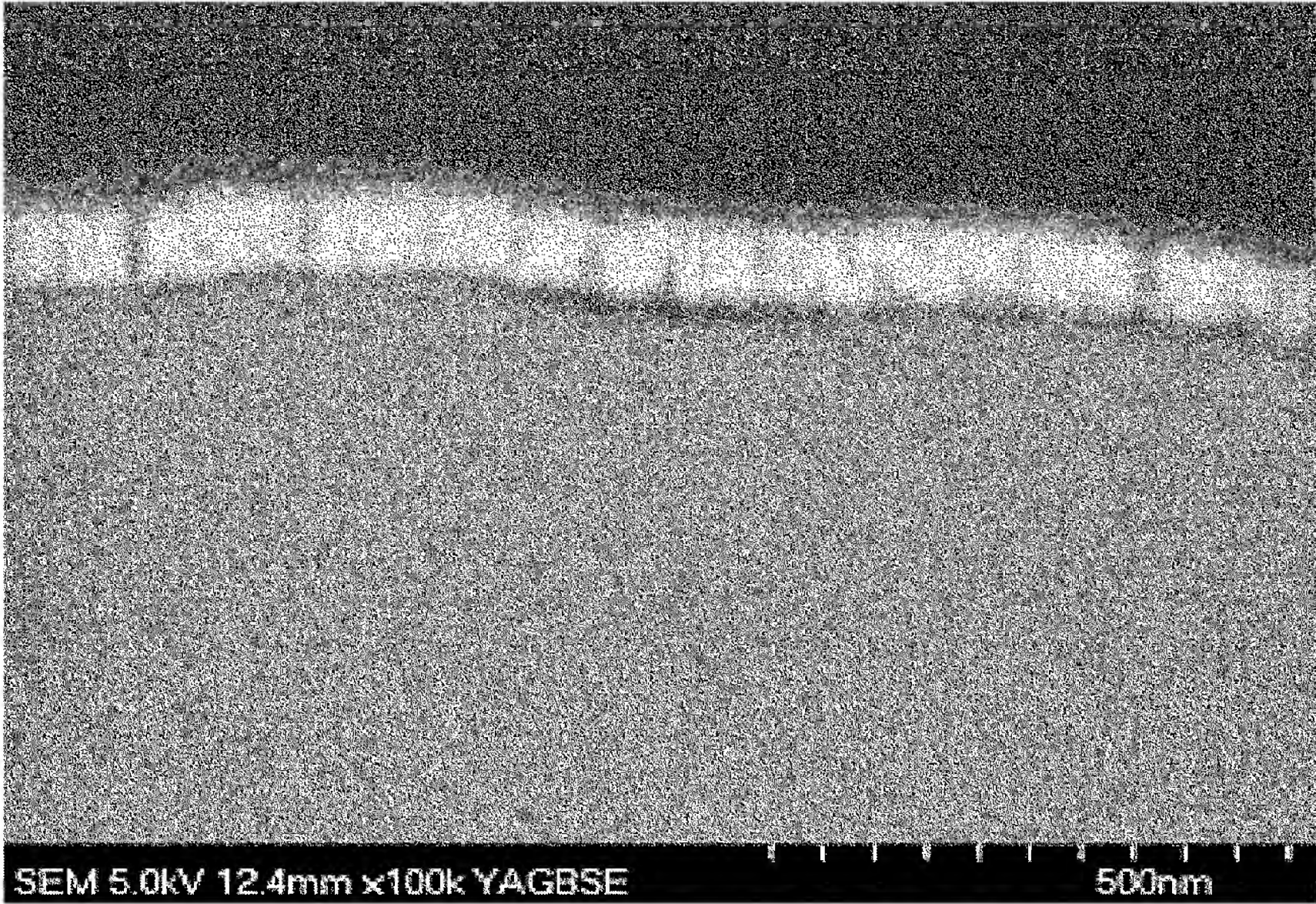
[図6]



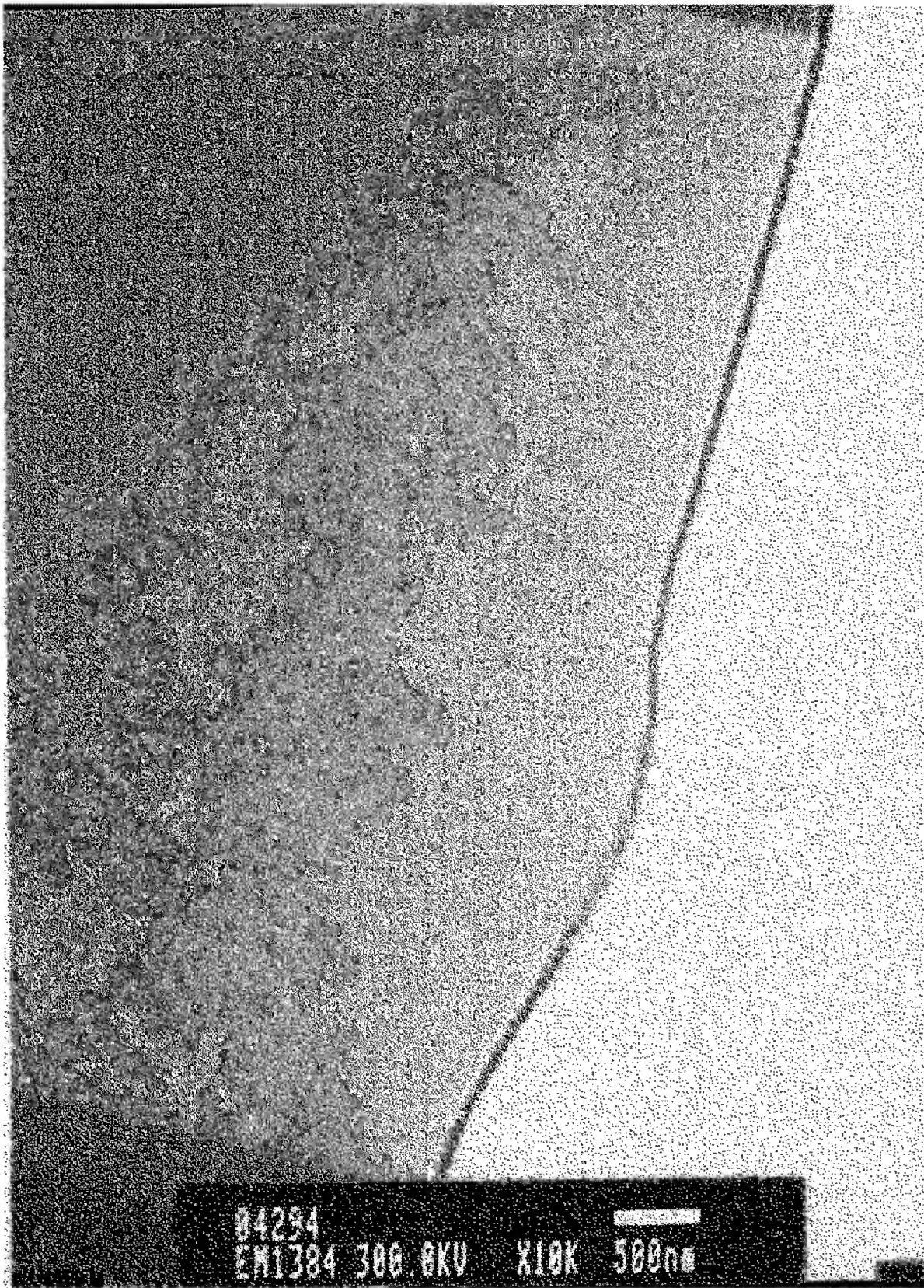
[図7]



[図8]



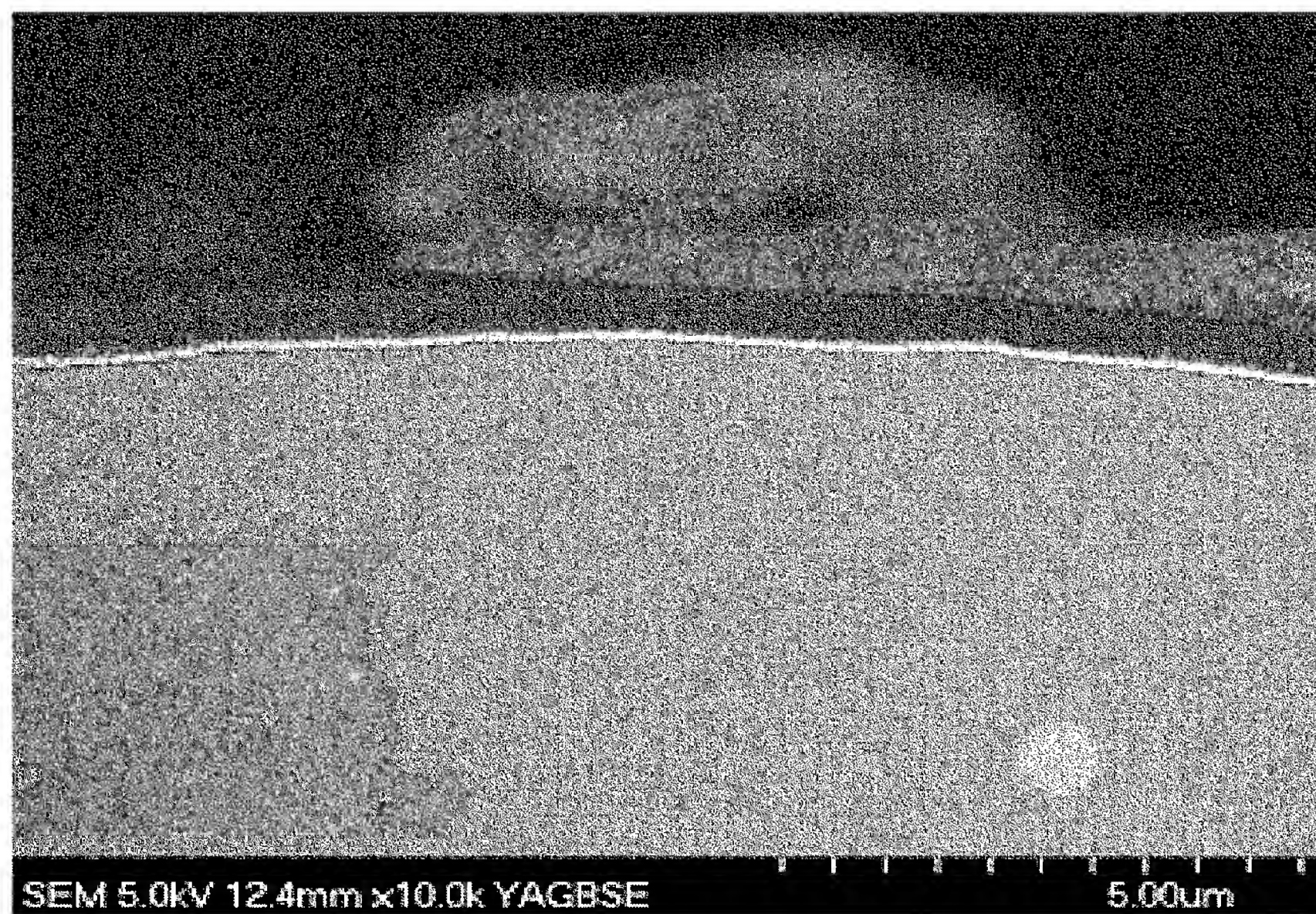
[図9]




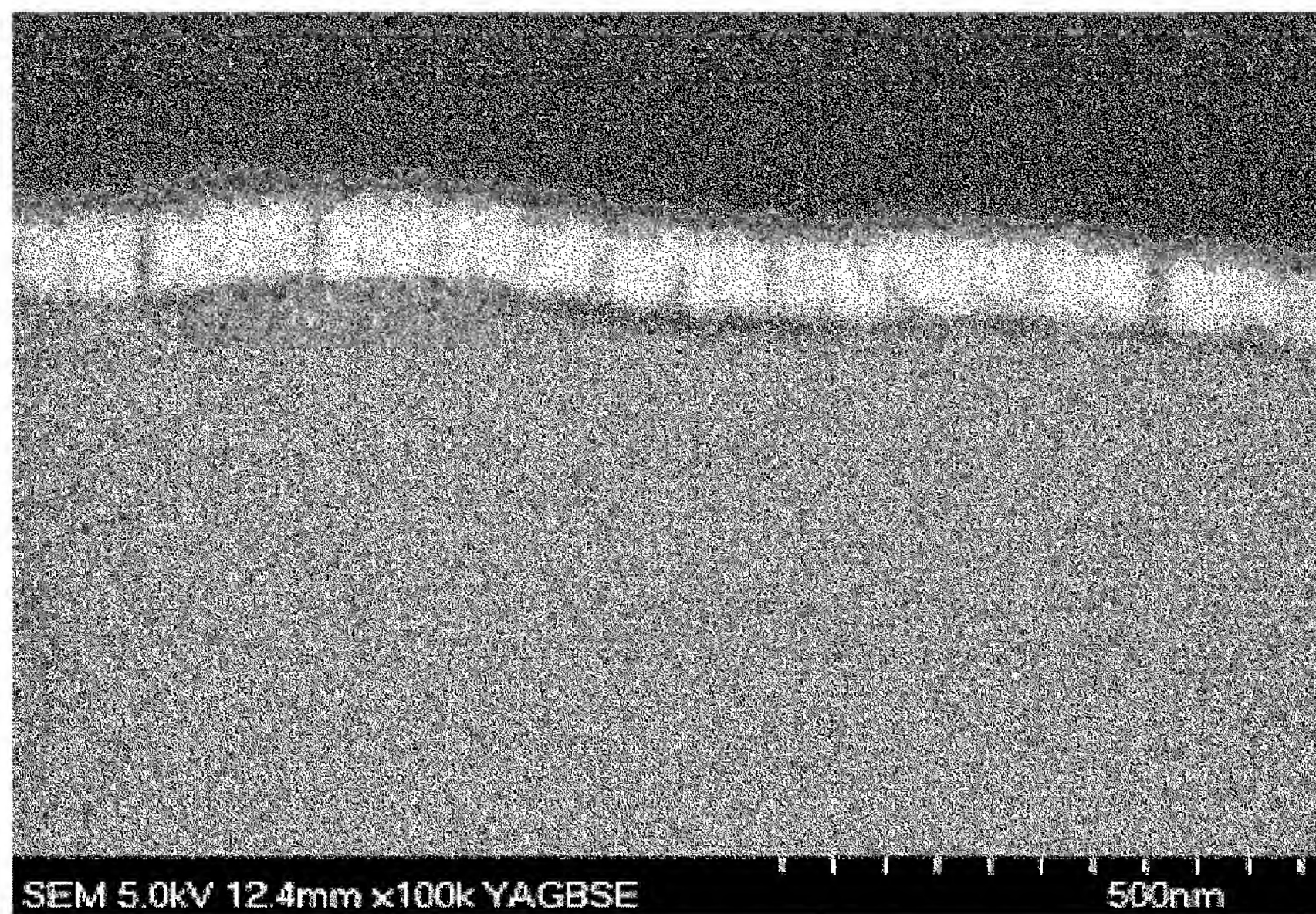
[図10]



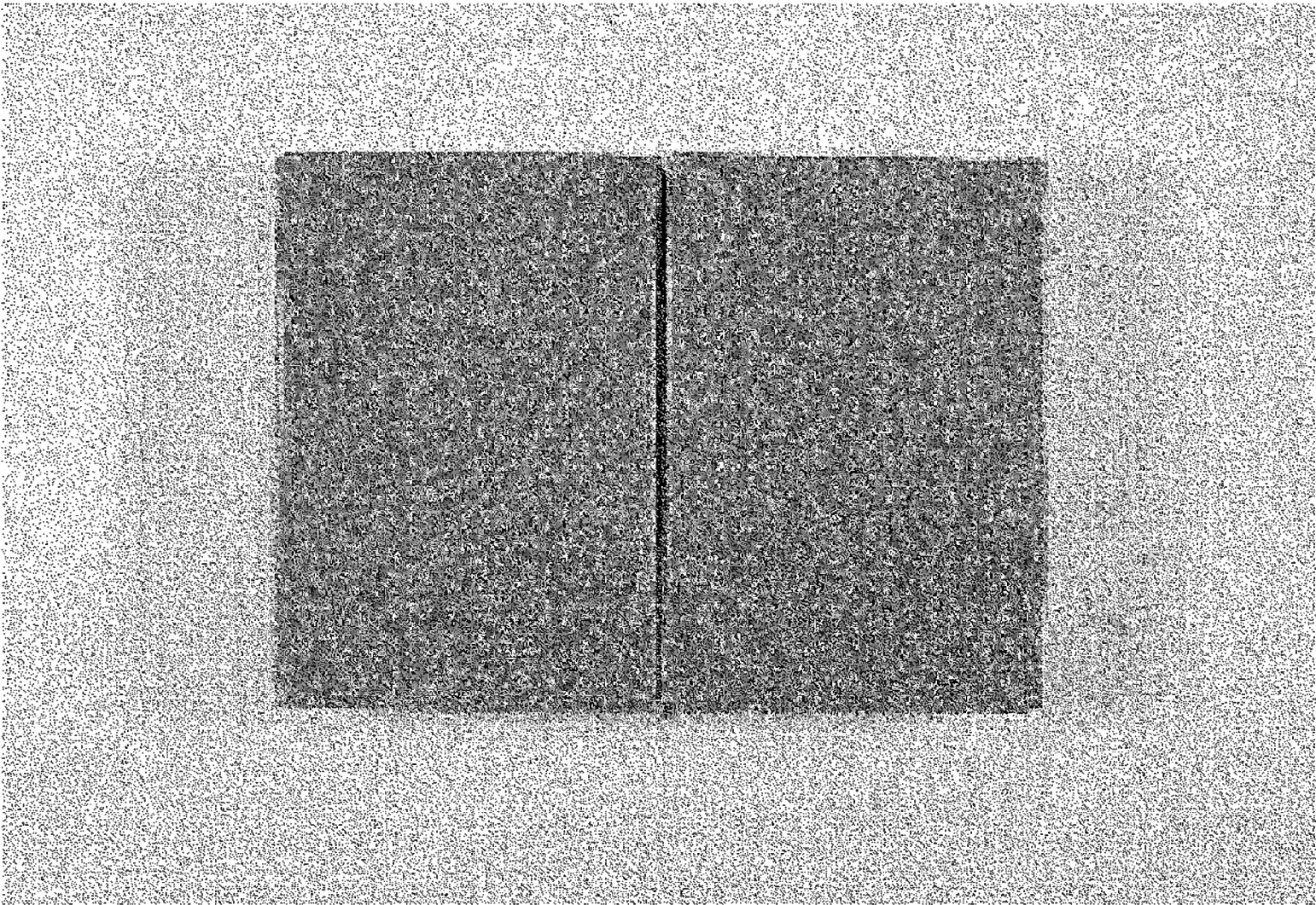
[図11]



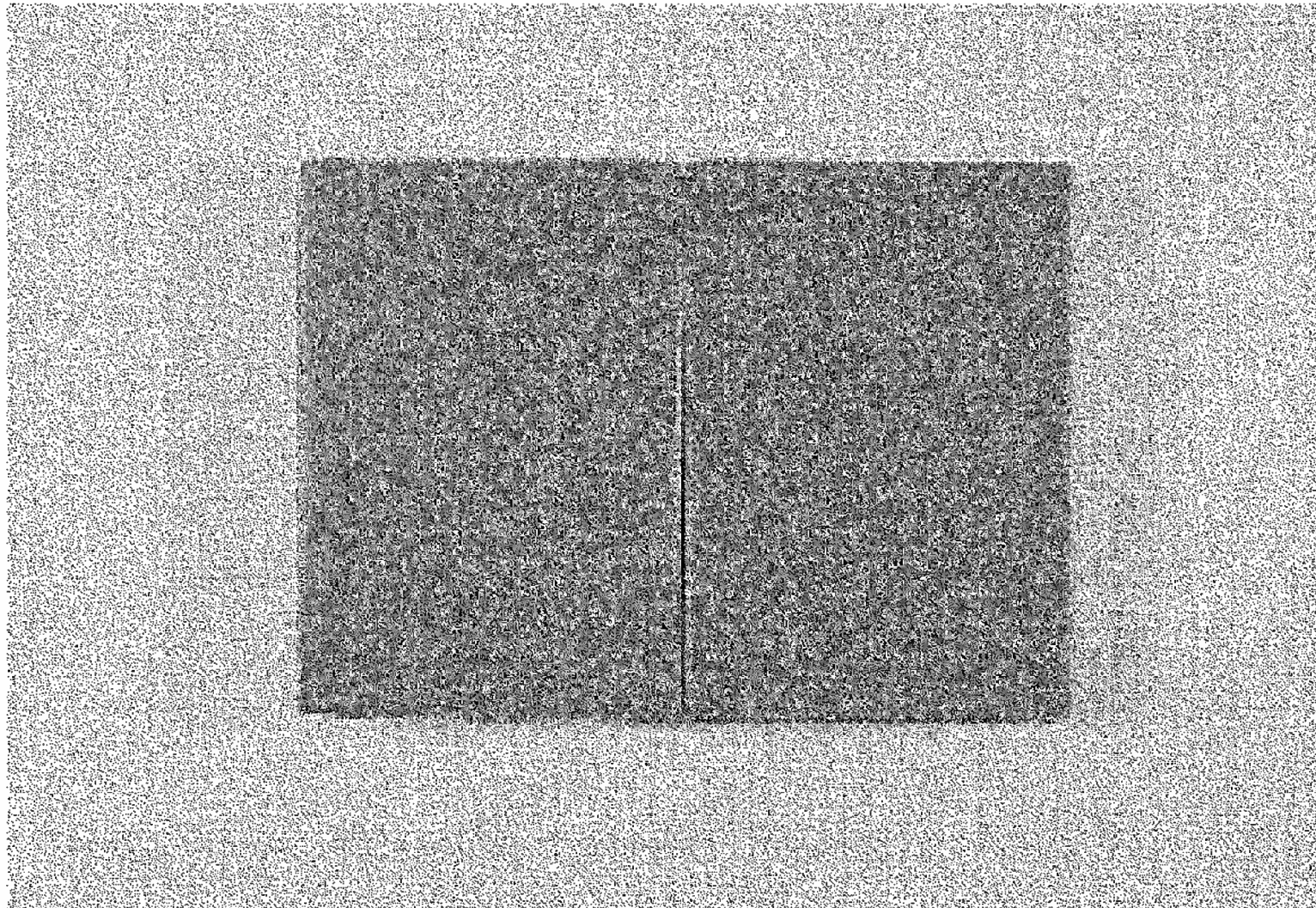
[12]



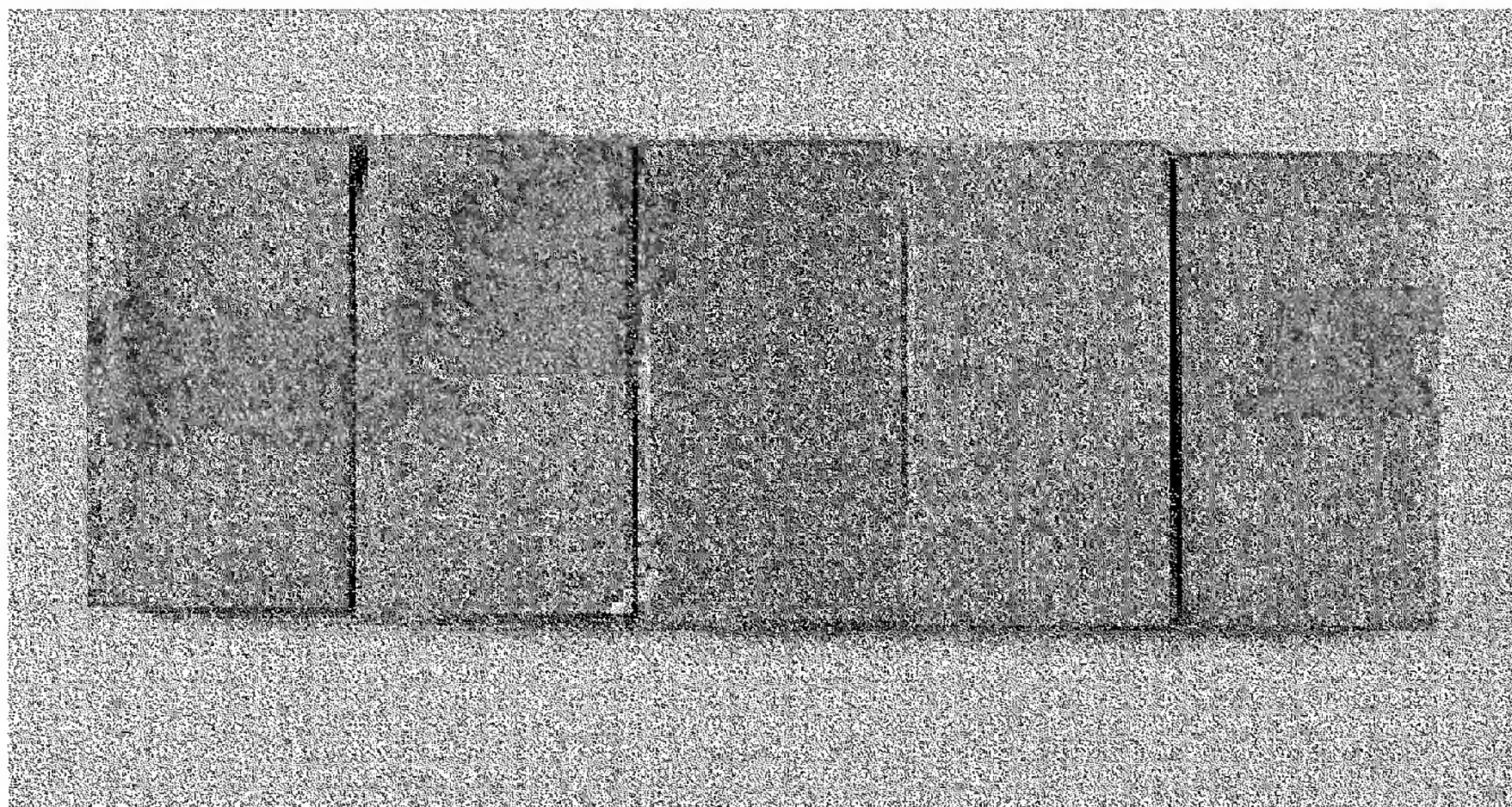
[図13]



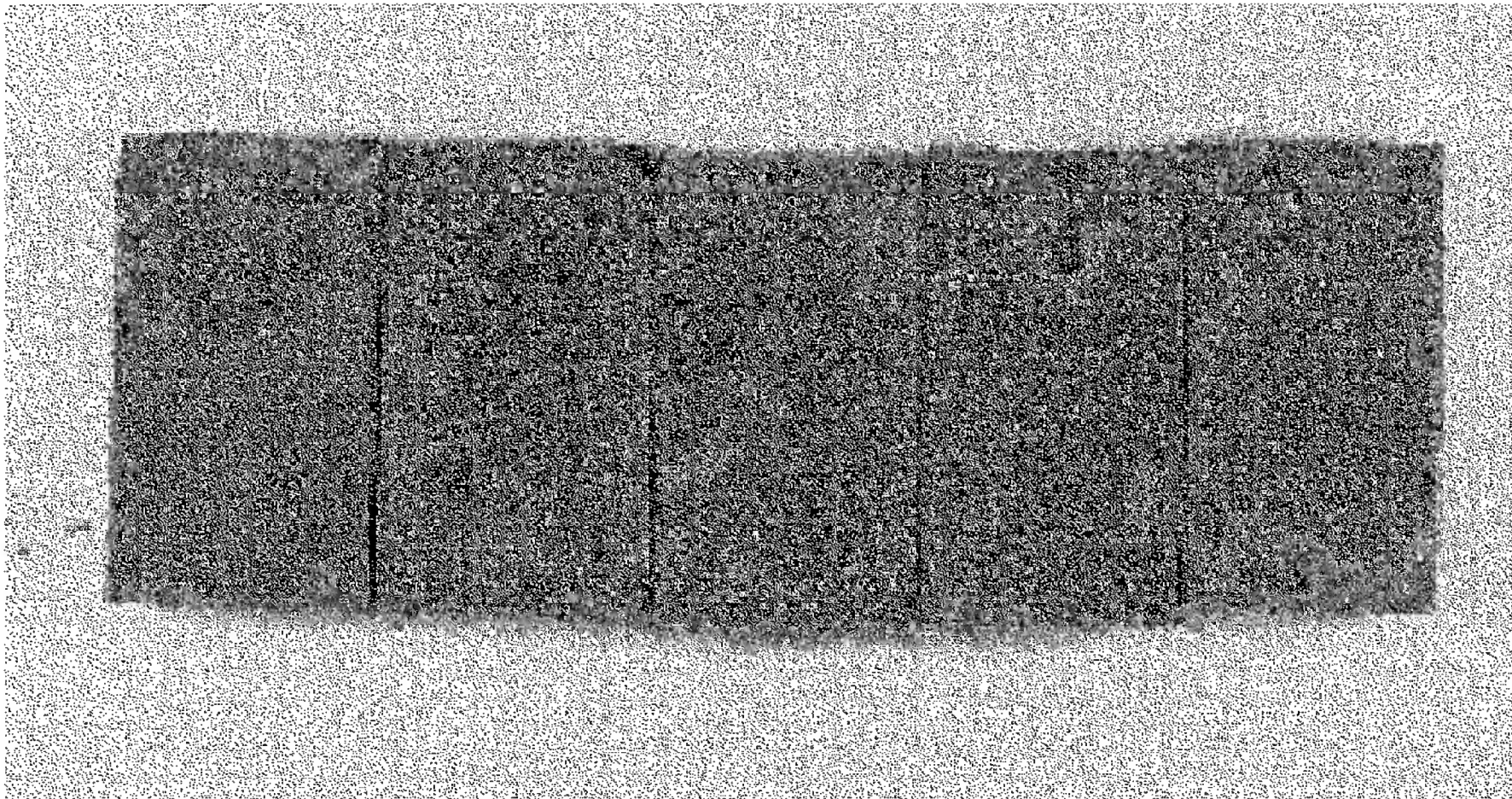
[図14]



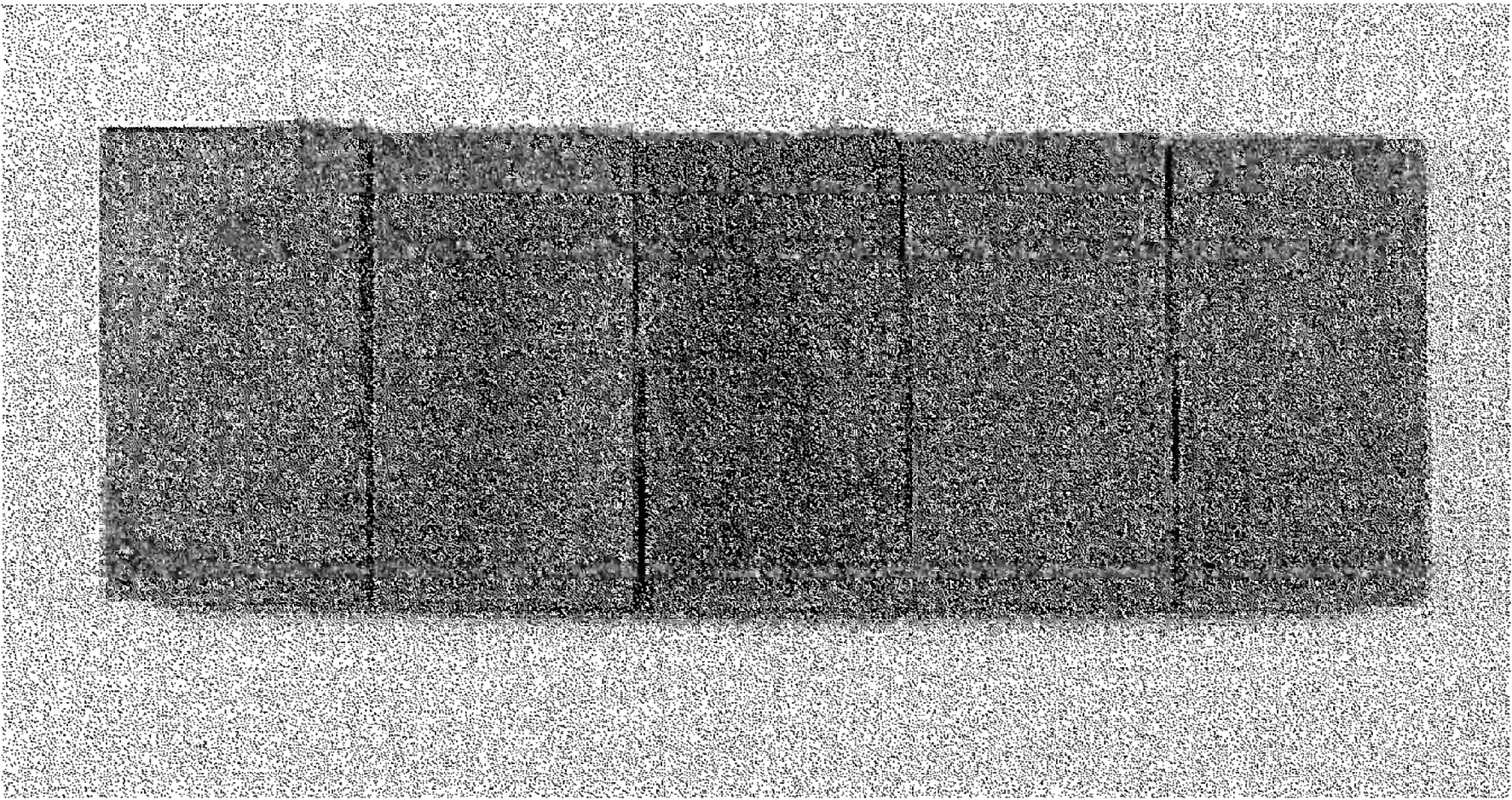
[図15]



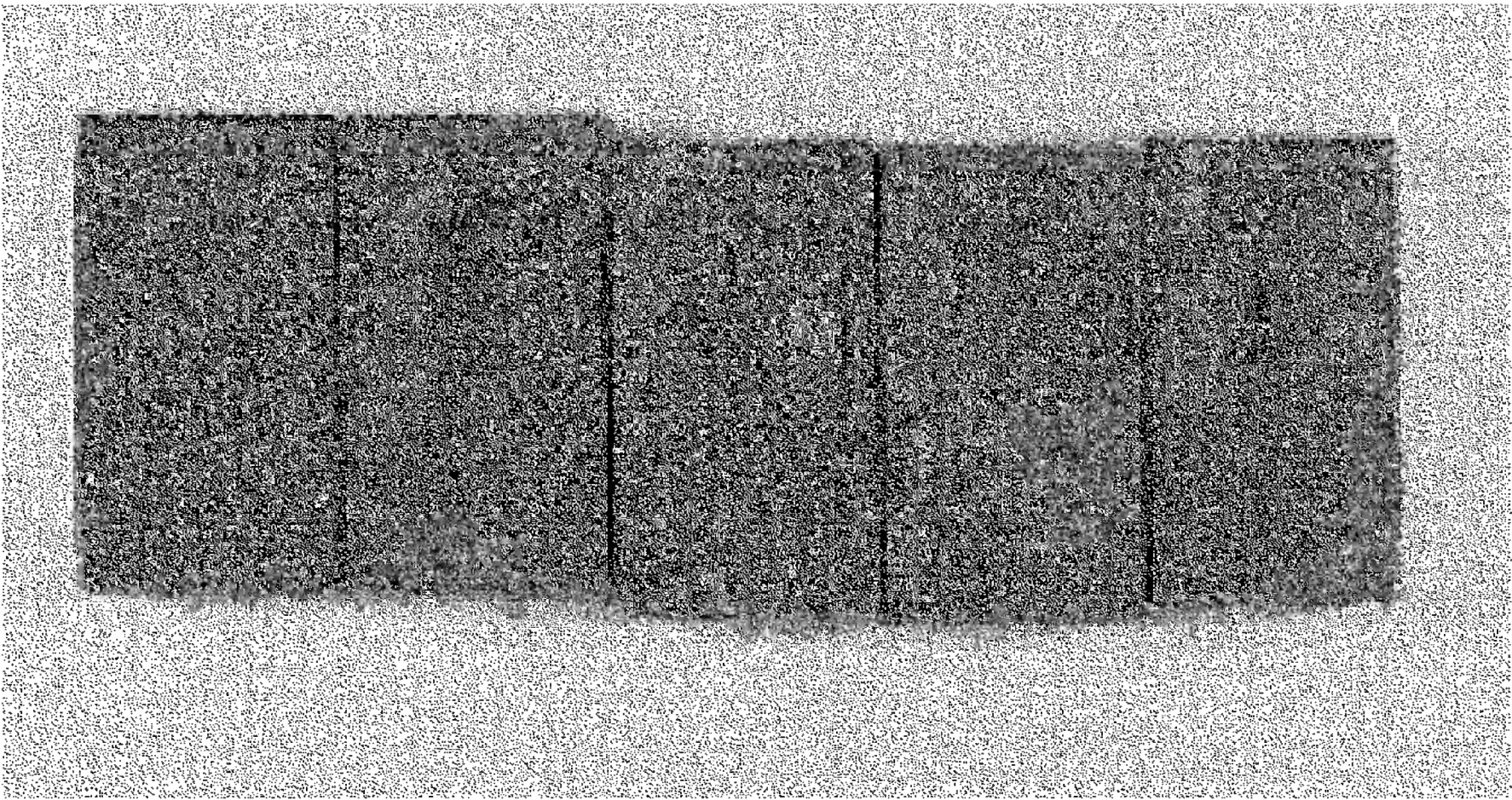
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01F7/02, B22F3/24, H01F41/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01F7/02, B22F3/24, H01F41/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-328804 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 17 November, 1992 (17.11.92), Full text (Family: none)	1-16, 23-25, 34-36, 39-43, 45, 46 17-22, 26-33, 37, 38, 44, 47-51
Y	JP 2001-076914 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 23 March, 2001 (23.03.01), Full text & US 2002-0050306 A & EP 1011112 A & CN 1259754 A	17-21, 44



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June, 2005 (21.06.05)

Date of mailing of the international search report

05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006404

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-045567 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 February, 1997 (14.02.97), Full text & US 5876518 A	22,37,49-51
Y	JP 2003-086413 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), Full text (Family: none)	26-33,47,48
Y	JP 2001-176711 A (Ishizuka Garasu Kabushiki Kaisha), 29 June, 2001 (29.06.01), Par. Nos. [0008] to [0022] (Family: none)	29-32
Y	JP 06-069011 A (Kao Corp.), 11 March, 1994 (11.03.94), Par. No. [0010] (Family: none)	38
Y	JP 2001-230108 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Full text (Family: none)	37,49-51

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01F7/02, B22F3/24, H01F41/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01F7/02, B22F3/24, H01F41/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 04-328804 A (住友特殊金属株式会社) 1992. 11. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-16, 23-25, 3 4-36, 39-43, 4 5, 46
Y		17-22, 26-33, 37, 38, 44, 47- 51

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菊地 聖子

5 R

3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-076914 A (住友特殊金属株式会社) 2001.03.23, 全文 & US 2002-0050306 A & EP 1011112 A & CN 1259754 A	17-21, 44
Y	JP 09-045567 A (日立金属株式会社) 1997.02.14, 全文 & US 5876518 A	22, 37, 49-51
Y	JP 2003-086413 A (住友特殊金属株式会社) 2003.03.20, 全文 (ファミリーなし)	26-33, 47, 48
Y	JP 2001-176711 A (石塚硝子株式会社) 2001.06.29, 段落【0008】-【0022】 (ファミリーなし)	29-32
Y	JP 06-069011 A (花王株式会社) 1994.03.11, 段落【0010】(ファミリーなし)	38
Y	JP 2001-230108 A (信越化学工業株式会社) 2001.08.24, 全文 (ファミリーなし)	37, 49-51